

**EDUARDO SMANIA DE LORENZI**

**VIDROS BACTERICIDAS NO TRATAMENTO  
MICROBIOLÓGICO DE ÁGUA**

FLORIANÓPOLIS  
2004

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VIDROS BACTERICIDAS NO TRATAMENTO  
MICROBIOLÓGICO DE ÁGUA**

Dissertação submetida à Universidade  
Federal de Santa Catarina para a obtenção  
do grau de mestre em Engenharia Química.

**Orientador: Nivaldo Cabral Kuhnen.**

**Co-orientador: Humberto Gracher Riella.**

**Eduardo Smania De Lorenzi**

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 2004

# **AGRADECIMENTOS**

Agradeço:

Em especial aos meus orientadores Nivaldo Cabral Kuhnen e Humberto Gracher Riella, que tornaram possível este trabalho e, com sua amizade e compreensão, fizeram muito mais grato a realização do mesmo.

À CAPES, pelo financiamento do projeto e pela bolsa concedida.

Ao professor Elídio Angiolleto que com seu conhecimento e coragem, muito me ajudou.

Ao professor Ramom Silveira pelo esclarecimento de muitas questões técnicas e ampliação de possibilidades.

Ao professor Gilson (do CMG), que com sua maneira simples de expor sua sabedoria, contribuiu muito para meu aperfeiçoamento.

À professora Clair, pela sua colaboração graças a sua grande prática em Microbiologia.

Ao professor e amigo Artur Smania Júnior, pelo esclarecimento de questões técnicas relacionadas à Microbiologia.

Ao funcionário do IPAT, Ademar Savi, sempre disposto a ajudar, e um grande ser humano.

À funcionária Fabíola, do setor de Microbiologia do IPAT, por sua dedicação e cuidado em tudo o que faz.

Aos bolsistas do Departamento de Engenharia de Materiais, Dener, Paulo, Fabiano, Fabrício e outros, por suas colaborações em múltiplas questões.

Às funcionárias da Microbiologia: Bárbara e Paula, pela ajuda prestada.

Aos colegas do LABMAT: Kênia, Dionísio, Anderson, Kleber, Jaisson, Cláudia, Fernanda, pelo companheirismo e ajuda em muitas questões.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSC, e ao funcionário Edivilson por sua dedicação e simpatia.

A UNESCO, e especialmente ao IPAT, pelos serviços prestados e oportunidades oferecidas, o que me possibilitaram grandes avanços.

À todos meus amigos e colegas que me incentivaram durante esta pesquisa, e em especial à Marília.

As minhas irmãs, por atenuarem, com sua compreensão, muitas dificuldades durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, pois sem eles eu não chegaria onde estou.

A Deus por Tudo.

# ÍNDICE

Lista de Figuras .....	i
Lista de Tabelas .....	iv
Lista de Símbolos .....	v
Resumo .....	vi
Abstract.....	viii
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	5
Objetivo Geral: .....	5
Objetivos específicos:.....	5
PARTE I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	6
Capítulo 1 - O Vidro Bactericida.....	6
1.1 - Histórico do vidro .....	6
1.2 - Características do Vidro .....	9
1.3 - Definição de Vidro .....	12
1.4 - Produção de Vidro.....	14
1.5 - Estrutura dos Vidros.....	21
1.5.1 - Separação de fases.....	24
1.6 - A Difusão em Vidros .....	25
1.7 - A Troca Iônica.....	29
1.8 - Tratamentos Térmicos Pós-Troca-Iônica.....	31
1.9 - Ataque Químico (Corrosão Aquosa) de Vidros .....	32
1.10 - Pelotização de Vidros.....	38
Capítulo II – O Tratamento Bacteriológico da Água. ....	40
2.1 - Microbiologia das Águas .....	40
2.2 - A Água para Consumo Humano .....	42
2.3 - Exames Bacteriológicos da Água.....	44
2.3.1 - Identificação e Quantificação de Microorganismos: A contagem Padrão em Placas .....	46

2.4 - A Atuação do Vidro Trocado Ionicamente sobre as Bactérias .....	47
PARTE II – MATERIAIS E MÉTODOS .....	51
1 - Preparação de recipientes cerâmicos para a fusão do vidro ou frita .....	51
2 - Formulação e Obtenção do Vidro. ....	52
3 - Moagem do Vidro. ....	56
4 - Produção de um Material Bactericida para Preenchimento do Cartucho Filtrante .....	56
5 - Pelotização. ....	59
5.1 - Obtenção de Pelotas com Mistura de Ligante e Pó de Madeira.....	61
6 - Troca Iônica.....	61
7 - Ensaio de Resistência à Perda de Partículas ou Perda de Massa das Pelotas. ....	63
8 - Ensaio de Difusão do Material Bactericida das Pelotas em Ágar. ....	64
9 - Teste de Eficiência Bactericida das PVTI em Filtro da Água por Pressão. ....	65
9.1 - Curva de Crescimento de Bactérias .....	67
9.2 - Procedimentos para Realização dos Ensaio.....	68
10 - Teste de Determinação de Liberação de Prata das PVTI para a Água .....	70
11 - Retenção de Prata da Água por Carvão usado em Filtros de Água Comerciais (CARBOTRAT-AP).....	71
12 - Testes de Variação do pH da Água em Contato com as PVTI. ....	72
PARTE III – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
1 - Obtenção do Vidro. ....	73
2- Moagem, Pelotização e Testes de Resistência à Perda de Grãos. ....	73
2.1- Análise Microscópica das Pelotas. ....	77
3- Troca Iônica.....	78
4- Testes de Difusão em Ágar das PVTI .....	78
5- Teste de Eficiência Bactericida das PVTI em Filtro da Água por Pressão.....	83
6 - Variação pH da Água em Contato com as PVTI. ....	86
7- Liberação de Prata das PVTI para a Água e Retenção da mesma por Carvão usado em Filtros de Água. ....	87
CONCLUSÕES .....	88
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89

APÊNDICE .....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93

## **Lista de Figuras**

Figura 1- Variação do volume específico e calor específico com a temperatura para um vidro e um cristal .....	11
Figura 2- Diferença entre a estrutura amorfa de um vidro (b) e a estrutura regular de um cristal (a) (NAVARRO, 1991). ....	22
Figura 3- Influência da introdução de íons não-silicatos.....	23
Figura 4- Fases vítreas em vidros. (NAVARRO, 1991) .....	24
Figura 5- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo de troca. ....	27
Figura 6- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo de anel.....	28
Figura 7- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo da vacância. ....	28
Figura 8- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo intersticial direto. ....	29
Figura 9- Distribuição dos íons $\text{Na}^+$ , Al, Ca, Mg e $\text{K}^+$ no vidro na direção perpendicular à superfície, antes da troca iônica AHMED & ABDALLAH (1997). ....	31
Figura 10- Distribuição dos íons $\text{Na}^+$ , Al, Ca, Mg e $\text{K}^+$ no vidro na direção perpendicular à superfície após a troca iônica AHMED & ABDALLAH (1997). ....	31
Figura 11- Etapas da corrosão aquosa de um vidro (ZANOTO, 2003).....	32
Figura 12 – Primeiro estágio da corrosão vítrea: troca de íons alcalinos (no caso, $\text{Na}^+$ ) do vidro por íons hidrogênio da solução corrosiva na corrosão de um vidro.(ADAMS & WALTERS, 1985).....	33
Figura 13 – Segundo estágio da corrosão vítrea: quebra das ligações principais (Si-O-Si) do vidro. (ADAMS & WALTERS, 1985).....	34
Figura 14- Ataque da estrutura vítrea por íons hidrogênio e perda de sódio. (VARSHENYA, 1994).....	35
Figura 15- Dependência da corrosão de um vidro com sua composição e o pH do meio corrosivo. (ADAMS & WALTERS, 1985).....	36
Figura 16- Esquema de corrosão aquosa estática e dinâmica.....	38



Figura 17- Representação diagramática da relação entre a concentração de .....	48
Figura 18- Representação diagramática da atuação de um agente antimicrobiano versus o tempo (ANGIOLLETO, 2003). .....	50
Figura 19- Moinho de bolas usado para moagem das matérias-primas para produção de cadinhos ZAS. ....	53
Figura 20- Moldes de gesso para colagem de cadinhos. ....	53
Figura 21- Camada de cerâmica “colada” pelo processo de colagem. ....	53
Figura 22- Cadinho cru secando. ....	53
Figura 23- Curva de pré-sinterização dos cadinhos para transporte dos .....	54
Figura 24- Curva de sinterização dos cadinhos. ....	54
Figura 25- Parte superior do forno, mostrando um cadinho em seu interior. ....	58
Figura 26- Parte inferior do forno com haste de alta alumina tapando o furo do cadinho. ....	58
Figura 27- Fundido escorrendo do cadinho e sendo frito na água. ....	58
Figura 28- Fundido deixado resfriar ao ar livre, Sobre bandeja metálica. ....	58
Figura 29- Etapa do procedimento de pelotização: conformação das pelotas. ....	60
Figura 30- - Pelotas na conformação. ....	60
Figura 31- Pelotas não sinterizadas. ....	60
Figura 32- Tratamento térmico para a realização da .....	62
Figura 33- Um dos sistemas hidráulicos ou sistemas filtro por pressão, usado nas experiências .....	65
Figura 34- Filtro por gravidade usado nos ensaios. ....	69
Figura 35- Estágios de fusão do vidro, onde pode ser observado .....	74
Figura 36- Fotografia dos peletes: (1) 10X; (2) 15X; (3) e (4) 400X. ....	75
Figura 37- Microfotografia da pelota. (200x). ....	77
Figura 38- Microfotografia da pelota com pó de madeira. (200X) .....	77
Figura 39- Testes de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 1. ....	79
Figura 40- Testes de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 1. ....	79
Figura 41- Teste de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 2. ....	80
Figura 42- Testes de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 1. ....	81
Figura 43- Testes de difusão em Ágar com PSTI. ....	81

Figura 44- Testes de difusão em Ágar com pelotas submetidas à ataque aquoso estático por 1 semana. O meio de cultura utilizado foi o VRBD, no qual foi semeada a bactéria <i>Escherichia coli</i> . ....	82
Figura 45- Testes de difusão em Ágar com pelotas submetidas à ataque aquoso dinâmico. O meio de cultura utilizado foi o “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, no qual foi semeada a bactéria <i>Escherichia coli</i> . ....	83
Figura 46- Eficiência bactericida das PVTI e das PSTI em .....	85
Figura 47- Eficiência bactericida das PVTI em função do tempo de residência.....	85
Figura 48- Variação do pH da água em contato com as PVTI, .....	86

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1- Composições típicas de vidros de janela das épocas moderna e medieval. (ZANOTO, 2003) .....	16
Tabela 2- Valores de viscosidade requeridos em algumas operações de conformação de vidros (NAVARRO, 1991).....	20
Tabela 3– Perda de álcalis (no caso, Na) em Água e Ácido,.....	37
Tabela 4- Principais doenças transmitidas diretamente pela água. ....	43

## **Lista de Símbolos**

Símbolo 1: ABNT ----- Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Símbolo 2: ANVISA-----Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Símbolo 3: PSTI -----Pelotas de vidro que não sofreram troca iônica.

Símbolo 4: PVTI-----Pelotas de vidro submetidas ao processo de troca  
iônica

Símbolo 5: UFC-----Unidade formadora de colônia.

Símbolo 6: VRBD -----Violet Red Bile Ágar Glucose.

## **Resumo**

A área de Engenharia Química e de Materiais vem ampliando constantemente seu campo de atuação, e dentro desta expansão se inclui o ramo dos materiais bactericidas. Neste trabalho foi estudada a viabilidade de aplicação de um vidro bactericida, comprovadamente eficiente como matéria-prima para produção de esmaltes cerâmicos bactericidas, na purificação microbiológica de água residencial.

Foram produzidas pelotas de um vidro de composição específica, um vidro de alto poder de troca iônica com íons prata, de tamanho entre 0,2 e 1 mm. Tais pelotas foram submetidas a um processo de troca iônica, com o qual foram incorporados íons  $\text{Ag}^+$  em sua rede.

As pelotas de vidro com prata iônica incorporada foram submetidas a testes de perda de partículas em água corrente e estática, testes de difusão em Ágar, corrosão aquosa e eficiência bactericida em água.

Tais pelotas apresentaram boa resistência à passagem de água, mostrando-se adequadas para serem usadas como materiais filtrantes em filtros de água residenciais. Também apresentaram significantes halos de inibição de bactéria, nos testes de difusão em Ágar, comprovando sua ação bactericida. Os testes de difusão em Ágar realizados com pelotas submetidas à corrosão aquosa estática e dinâmica comprovaram a durabilidade do efeito bactericida das mesmas sob determinadas condições. Apesar da pouca precisão obtida nos experimentos de eficiência bactericida em água, a redução da concentração de bactérias ao passar pelo filtro de água microbiológico é evidente, quando comparada com a mesma redução na passagem de água por pelotas não submetidas ao processo de troca iônica.

Devido à considerável flutuação nos dados experimentais obtidos, supostamente devido à contínua ação da prata sob as bactérias na água aliado à inviabilidade de controle entre o tempo de coleta e análise das amostras de água, foram realizados testes com frascos de coleta com EDTA, verificando-se a influência da prata no decorrer do tempo, na amostra de água a ser analisada.

Os experimentos de eficiência bactericida em filtros de água por pressão foram realizados somente a nível laboratorial, utilizando-se filtros pequenos e com pouco material ou pelotas bactericidas, mas, pelos dados obtidos, há grandes chances de ser este um material viável para a aplicação como elemento bactericida em filtros de água residenciais por pressão, principalmente em conjunto com outros elementos como o carvão ativado, por exemplo. Isto porque, primeiramente, o carvão retém a prata iônica liberada na água pelas pelotas, impedindo danos à saúde de quem a consome, e segundo que a prata iônica retida no carvão ativado aumentaria ainda mais a eficiência bactericida do filtro, do que somente com as pelotas de vidro com prata.

## **Abstract**

The Chemical and Material Engineering and are in constant evolution, and the area of bactericidal material plays an important role in this field. In this work was studied the viability of application of a bactericidal glass, which its efficiency have already been tested as bactericidal ceramic glazes, in the microbiological purification of residential water.

Glass pellets (diameter between 0.2 to 1mm), with high potential of ion exchange with silver ions, were produced and subject to an ion exchange process, which incorporated silver ions on their structures.

The glass pellets with silver ion were subject to the follow tests: lost of particles when in contact with static and dynamic water, test of antibacterial activity by Agar diffusion, water corrosion and bactericidal efficiency in water.

The pellets show good resistance to the flow of water, being useful like filter materials in residential water filters. Significant inhibition area of bacteria were found in Diffusion Ágar Tests, showing its bactericidal efficiency. The diffusion Ágar Tests realized with pellets subject to static and dynamic aqueous corrosion, show the durability of bactericidal effects of pellets on certain conditions. In spite of few precision in the experiments of bactericidal efficiency in water, the reduction in bacterial concentration in the passage by the microbiological filter was significant, when compared with the same reduction in the passage of water by pellets not subjects to the ion exchange process.

Because the relatively large fluctuation in experimental data, probably because the continuous action of silver on the bacteria in water and the impraticability of control the time between the capitation and analysis, it was added EDTA in the samples of water. This substance works like an inhibitor of bactericidal effects of some hard metals in water. It was analyzed the influence of silver in the water along the time.

The experiments of bactericidal efficiency in water filters by pressure, was just realized in laboratorial scale. By the dates collected, there is large chances of applicability of bactericidal glasses pellets in the microbiological purification of residential water,

principally in addition with other elements, like activated carbon. Firstly because the carbon retains the silver ions released to water by the pellets, protecting the consumers of any damage to their healths, and second that the silver ions retained in carbon would increase the bactericidal efficiency of the filter.



## **INTRODUÇÃO**

Em seu caminhar pelo mundo, o homem vem constantemente buscando novos materiais, movido, principalmente, pelas necessidades criadas por sua própria evolução. As novas técnicas, os novos conhecimentos, o desenvolvimento artístico, criam a necessidade por materiais com propriedades específicas, muitas vezes não encontradas nos materiais conhecidos, e aí entra o papel do pesquisador. Os materiais bactericidas vêm encontrando um campo de aplicação cada vez maior, fornecendo benefícios inestimáveis para a saúde. Um destes novos campos é sua utilização para o tratamento microbiológico residencial da água para consumo humano, visto que com o aumento crescente da poluição e inúmeras doenças veiculadas pela água, cada vez torna-se mais importante garantir a qualidade da água que se está bebendo.

A história da microbiologia inicia-se em 1677 com Leeuwenhoek que por meio de suas cartas dirigidas a Sociedade Royal de Londres relatou a existência de seres microscópicos "*animáculos*" observados por meio de microscópios por ele idealizados. Somente quase um século depois, em 1767, Lineu estabeleceu a primeira classificação de microrganismos, e em 1838 Ehrenberg descreveu o primeiro Atlas com 600 espécies. Antes desses pesquisadores não se estabelecia a relação entre doença e microrganismos. Muitos seguiam a Teoria dos gases tóxicos, "*miasmas*"; idealizada por Hipócrates e Galeno - em determinados períodos algumas regiões eram tomadas por gases tóxicos que acometiam parte da população, passando a apresentar doença com mesmos sinais e sintomas. Porém, paralelamente às observações de Leeuwenhoek, a medicina buscava estabelecer uma relação entre microrganismos e algumas doenças e seu respectivo controle. Atribui-se a Semmelweis, em 1840, a primeira forma concreta de controle de microrganismos em ambiente ambulatorial por meio da obrigatoriedade da lavagem de mãos de obstetras, em um hospital londrino, antes da realização de partos. Com isso verificou-se uma acentuada diminuição no número de pacientes com infecção puerperal (OLIVEIRA, 2003).

John Snow foi o primeiro a detectar a presença de microorganismos patogênicos na água, ao descobrir a relação existente entre o consumo de água contaminada e a incidência de cólera em Londres (SHIBATA, 2003). Hoje se sabe que a água é normalmente habitada por vários tipos de microorganismos, patogênicos ou não, que dela extraem os elementos indispensáveis à sua sobrevivência. Sendo a água um elemento indispensável à sobrevivência de qualquer ser humano, pode-se perceber a importância que deve ser dado ao estudo da possível proliferação de doenças por meio da mesma.

A contaminação da água ocorre hoje de tantas formas e por substâncias tão diferentes que é praticamente impossível torná-la pura e potável sem o auxílio de purificadores residenciais de boa qualidade. No Brasil, 60% dos esgotos são ainda jogados sem tratamento nos cursos de água. De 30 a 90% das doses de antibióticos aplicadas às pessoas, são excretadas pela urina em sua formulação original, ou modificadas em formas ainda mais tóxicas. Tais resíduos têm conseguido alcançar reservatórios de água potável utilizados no abastecimento de populações urbanas. Fenômeno semelhante ocorre com os milhões de toneladas de agrotóxicos despejados nas lavouras: uma parte do produto exerce sua função principal atuando como pesticida, acaricida, inseticida, adubo, etc. A outra parte é lavada da terra e das plantas pelas chuvas, contaminando os cursos de água superficiais e, por infiltração, os lençóis freáticos das regiões onde a população se abastece com água dos poços (SANZ, 2003).

Já é conhecido há algum tempo, que as resinas de troca iônica usadas no tratamento de água, podem servir de suporte para o crescimento microbiano, resultando no aumento do número de bactérias na água tratada (PARSONS, 2000). A maioria dos filtros domésticos utiliza a prata coloidal como elemento para combater o crescimento de microorganismos. Porém, para garantir a eficiência da prata coloidal, é necessário que ela fique em contato com a água por algumas horas. Como a água passa rapidamente pelos filtros, esse tempo de contato não é suficiente e, portanto, os filtros não são esterilizadores. A prata coloidal, na verdade, é utilizada para evitar a proliferação de bactérias dentro do filtro enquanto ele está em descanso (ÁREA\_EDUCATIVA, 2003).

O efeito bactericida de pequenas quantidades de íons metálicos é conhecido de longo tempo, pois civilizações antigas já armazenavam água em potes com prata para mantê-la potável por um longo tempo (ANGIOLLETO, 2003). Atualmente, a prata e seus sais têm sido amplamente utilizados no tratamento de água e em muitos outros produtos, tais como cremes para o tratamento preventivo de infecções e para tratamentos pós-operatórios.

Por outro lado, a área da cerâmica (incluindo aí os materiais vítreos) tem avançado constantemente, melhorando cada vez mais as propriedades de seus produtos e desenvolvendo outras. Entre estas estão as propriedades bactericidas. Quando em contato com meios úmidos ou aquosos, apesar de ir contra ao senso comum, os vidros, por exemplo, são corroídos pelo meio, num processo de troca no qual certos íons do meio penetram na rede vítrea, trocando de lugar com os íons da rede, que por sua vez são liberados para o meio em questão (MCCAULEY, 1995). Então, incorporando elementos metálicos (bactericidas) na rede vítrea, pode-se obter um material bactericida em certas condições (quando em contato com a água por exemplo). Um exemplo disto são os resultados de testes de difusão em Ágar, realizados com vidros no qual foi incorporada prata iônica: o material vítreo é colocado em cima de uma cultura de bactérias em crescimento, e outra cultura é feita sem tal material. Na cultura contendo o vidro, se observa uma região ao redor do mesmo onde não ocorre crescimento bacteriano, ao contrário da cultura sem o vidro, na qual o crescimento é homogêneo. Isto se deve ao fato de o material vítreo contendo prata em sua estrutura, ser corroído pelo Ágar (que é composto em grande parte por água), liberando a prata para o mesmo e causando a morte das bactérias.

Existe, entretanto, um problema fundamental quando se quer produzir um material vítreo pelo processo convencional (a partir de um fundido) com um alto teor de prata: a solubilidade da prata nos vidros (ou na massa fundida que irá produzir o vidro) é muito baixa (segundo NAVARRO (1991), em torno de 1%), tornando inviável a produção de tal material por esta via (NAVARRO, 1991). Daí que freqüentemente, e em diversas aplicações (optoeletrônica, estética, mecânica), se use o processo de troca iônica para

consegui-lo. Neste processo, primeiramente é produzido um vidro que contenha em sua estrutura um íon que permita a sua troca, sob determinadas condições, com o íon que se deseja incorporar na rede. Então o vidro é embebido em um banho de sais contendo o íon que se deseja incorporar, e este sistema é submetido a um tratamento térmico, com o qual os íons do banho de sais irão trocar de lugar com os íons da rede vítrea. Assim obtêm-se materiais com grandes percentuais de prata, principalmente na superfície do material, visto que os íons vão sendo trocados da superfície, para o interior do material gradativamente.

Como dito anteriormente, em muitos dos filtros de água residenciais, a prata é usada como agente bactericida na forma coloidal, impedindo somente o crescimento bacteriano em seus elementos filtrantes. Outro fato bastante conhecido é a diferente reatividade dos elementos químicos, quando comparados em sua forma iônica e metálica. Quando na forma iônica, os elementos tendem a serem mais reativos, por sua maior instabilidade. Daí surgiu a idéia para resolver este problema, que será a essência deste estudo: usar de um vidro com prata iônica incorporada em sua rede, na purificação microbiológica da água que chega à nossas residências. Como a prata iônica é muito mais reativa que a metálica (ou coloidal), queríamos testar a viabilidade de aplicá-la em tais filtros.

Um dos problemas desta idéia é a conformação do material que irá servir de elemento filtrante, pois como a difusão da prata iônica do vidro para a água depende fortemente da área superficial deste material, deve existir uma medida ideal para esta. A solução provável para este problema, é a pelletização do vidro previamente moído. Com o processo de pelletização, podem-se obter pelotas com diferentes tamanhos, formatos e área superficiais. Do equilíbrio entre estes fatores vai depender a obtenção de um material adequado para nossos fins. Este processo já é usado para certos materiais, mas nenhuma referência foi encontrada a respeito de seu uso na produção de pelotas de vidro.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral:**

Estudar a possibilidade de se utilizar um vidro com prata iônica incorporada em sua rede, para servir como elemento filtrante, em um filtro microbiológico de água residencial.

### **Objetivos específicos:**

- Fabricar vidro que possua capacidade de troca iônica com íons metálicos com potencialidade antimicrobiana.
- Produzir pelotas de vidro, adequadas à utilização como material filtrante em filtros de água.
- Otimizar um procedimento para a incorporação de prata iônica nas pelotas de vidro produzidas.
- Desenvolver um material que sirva como elemento filtrante de um filtro de água residencial microbiológico.
- Desenvolver um material adequado para a desinfecção da água, respeitando as legislações e normas concernentes a este respeito.
- Testar metodologias de análise para verificar a eficiência antimicrobiana.

## **PARTE I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **Capítulo 1 - O Vidro Bactericida**

#### **1.1 - Histórico do vidro**

O vidro já existe na natureza desde a formação da crosta terrestre. Os chamados vidros naturais se formaram a partir de magmas, os quais, devido às condições em que se produziu seu resfriamento, não chegaram a se cristalizar. Destes vidros o homem pré-histórico aprendeu a se servir, muitos milênios antes da descoberta dos vidros artificiais (NAVARRO, 1991).

A rocha vítrea mais importante e mais empregada pelo homem pré-histórico foi a obsidiana. Desde o princípio ela permitiu ao homem satisfazer a dupla finalidade funcional e ornamental que este sempre buscou nos materiais, servindo-lhe na fabricação de diferentes utensílios domésticos e rudimentares instrumentos defensivos (NAVARRO, 1991).

A descoberta dos vidros tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. Dos poucos que a História registrou existe uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 AC), escrita em caracteres cuneiformes: *“Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e cinco partes de cal. Assim você obterá um vidro.”* (BUNDE et al, 1998). Alguns dizem que a descoberta dos vidros artificiais ocorreu após a descarga elétrica atmosférica sobre as cinzas deixadas no chão arenoso em tempos pré-históricos (KNISS, 2001), outros como sendo realizada pelos primeiros fundidores de metais ao tratar minerais de cobre, já que em sua obtenção se separam escórias vítreas opacas e coloridas, ou ainda pelos primeiros ceramistas, como consequência da vitrificação acidental

de um de seus barros cozidos (NAVARRO, 1991). Segundo KNIESS (2001), o vidro mais antigo que se conhece, data de 12 milênios a.C., aplicado na ornamentação de colares. Produtos manufaturados vítreos têm sido descobertos na Mesopotâmia já ao redor de 4500 A.C., e nas necrópoles egípcias há pelo menos 3000 A.C.

O verdadeiro início do emprego do vidro vem do período Bisantino, nos primórdios da Era Cristã. Conheceu-se o *Closoué* ou esmaltação a seco sobre o ouro, e o *Champlevé*, que é a esmaltação a seco sobre o cobre trabalhado (KNIESS, 2001).

Alguns autores apontam os Fenícios como sendo os precursores da indústria do vidro. Esta começou, então, a florescer em várias cidades, começando pelo Egito (até o séc XXII a.C.), e depois na Síria e Mesopotâmia (até o séc IX a.C.), na Grécia, na Península Italiana (por volta de 900 a.C.), na região ao redor de Veneza (500 a.C.) e alcançando até a China.

O método do sopro foi provavelmente inventado na Fenícia e na Síria entre 27 A.C. e 14 D.C., e revolucionou as técnicas de elaboração. A atividade vidreira se estabeleceu em Roma, alcançando grande desenvolvimento e perfeição até a invasão dos bárbaros, quando a sede do Império Romano se muda para o Oriente e junto, vão artesãos hábeis nesta arte, impedindo a extinção da indústria vidreira. Esse monopólio se perdurou até o século XIII, quando os venezianos começaram a introduzir artistas gregos em suas oficinas, ocasionando uma grande prosperidade nesta indústria e até o fim do século XII Veneza predomina no mundo da vidraria.

Como dito anteriormente, a Europa toda estava sob domínio Veneziano e não tinha forças para romper com ele até que a Alemanha e a França começaram a promover a imigração de artistas venezianos, apesar do rigoroso controle, consolidando assim novas indústrias vidreiras.

Em 1612 foi publicado o livro “Arte Vitraria” de Néri, que fornecia um resumo do conhecimento sobre vidros até aquela época. Pelo final do século XVIII, uma revolução industrial tomou lugar, como resultado de descobertas em Química baseada na substituição de álcalis naturais por sódio proveniente de sais marinhos.

No Brasil os primeiros artesãos emigraram com a “Invasão Holandesa”, em Olinda e Recife, produzindo com perfeição vidros para janelas, copos e frascos. Em 1810, o português Francisco Inácio de Siqueira Nobre recebeu da Corte Portuguesa a Carta Régia, autorizando-o a instalar sua fábrica de vidros na Bahia, e inaugurando-a em 1812. A industrialização de vidros no país agiganta-se no século XX, com a fundação da Companhia Industrial de São Paulo e Rio (Cisper) e da Vidraria Santa Marina.

Voltando à História do vidro no mundo, um aperfeiçoamento definitivo foi obtido ao fim do século XVIII por Guinard, na Suíça, introduzindo a agitação na manufatura do material, de forma assegurar uma boa homogeneidade. Novos vidros foram produzidos a partir de 1875 e em um período de 10 anos o progresso foi espetacular.

Logo o avanço científico foi progressivamente introduzido. O conceito de vidro, aos poucos, foi sendo generalizado e, após o termo vidro ter sido empregado para definir um sólido não cristalino, a pesquisa foi direcionada para uma compreensão dos vidros ou estado vítreo, como um estado de agregação da matéria.

Outro processo de igual importância ao método do sopro, o chamado “Processo Float”, surgiu na década de 60, e consiste em derramar o vidro ainda não solidificado sobre uma superfície lisa, que no caso era um banho de estanho fundido, adquirindo o mesmo, uma superfície plana, sem a necessidade de polimento (NAVARRO, 1991).

Apesar de algum progresso na ciência dos vidros ter sido realizado, é somente após a Segunda Guerra Mundial que podemos observar uma forte interação entre pesquisa científica e tecnologia de vidros.

Hoje em dia, além das aplicações clássicas em que os vidros são indispensáveis à nossa economia, podemos observar novas técnicas de vidro surgindo a todo momento, com os vidros trazendo soluções originais. Os novos vidros semicondutores, as fibras ópticas, os vidros laser e os vidros de alta tenacidade são alguns dos exemplos que podem ser citados (NAVARRO, 1991).

Os dados deste capítulo foram, em sua maioria, extraídos de NASCIMENTO (2000), exceto os referenciados.



## 1.2 - Características do Vidro

Como visto anteriormente, em determinada época, pensaram em conceituar esta substância chamada vidro, como um quarto estado da matéria. Isto porque apesar de, aparentemente, apresentarem a temperatura ambiente características que poderiam defini-la como sólidos (como sua rigidez mecânica), ela não apresentava estrutura cristalina, que é o que define um sólido. Daí a idéia de alguns de incluí-las em um quarto estado da matéria, o estado vítreo, idéia que nunca chegou a encontrar uma aceitação generalizada.

Os materiais vítreos possuem características não-comuns, que provocam razoável curiosidade; possuem também propriedades tecnológicas especiais e úteis, que decorrem de sua natureza atípica (VAN VLACK, 1984).

As substâncias vítreas ou a mistura ou formulação em estado fundido, que irá produzir o vidro, são líquidos relativamente viscosos que, ao serem resfriados, aumentam notavelmente (ou rapidamente) sua viscosidade até que suas moléculas constitutivas perdem toda mobilidade, conservando, entretanto, a mesma disposição caótica que possuíam no estado líquido. Por isto, a temperaturas ordinárias, o vidro apresenta a mesma disposição molecular que possuía no estado de fusão e é, portanto, isotrópico. Ademais, não possui um ponto de fusão específico ou fixo, senão que, ao aquecê-lo, pouco a pouco vai diminuindo sua consistência e passa gradualmente ao estado líquido (ao contrário do gelo, por exemplo: ao aquecê-lo até zero graus Celsius, muda de estado completamente nesta temperatura, e somente depois de estar completamente fundido (água), fornecendo mais calor, sua temperatura irá aumentar). Nos vidros não existe uma temperatura de fusão bem definida ou fixa como nos sólidos cristalinos onde, neste ponto, a fase sólida coexiste com a líquida. Esta é uma característica muito importante dos vidros: sua habilidade de passar progressiva e reverssivelmente a um estado cada vez mais fluido, à medida que a temperatura aumenta.

Quando uma substância está no estado líquido ou fundido e dela se vai retirando calor, ou seja, se vai resfriando-a, seus átomos, moléculas ou íons constituintes, pela perda de energia, vão diminuindo suas velocidades, até que a força entre os mesmos é tal que pequenos núcleos de cristais, com átomos fixos em posições específicas, começam a se

formar. A partir de tais núcleos, se as condições permitirem, começará a surgir uma estrutura cristalina com a mesma estrutura ou fase do núcleo inicial formado, visto que os átomos que ainda estão em movimento, começarão a se agrupar a tal núcleo, com seu conseqüente desenvolvimento. É a passagem do estado líquido para o sólido (VARSHENYA, 1994).

Mas nem sempre isto acontece. Isto, pois os elementos formativos (átomos, moléculas) de algumas substâncias possuem um poder, chamado poder vitrificante, de, quando no estado fundido, se resfriados rapidamente, serem “congelados” ainda com alguma energia cinética (ou com certa velocidade), sendo que a estrutura interna de tal material fica em um estado energético maior que caso tivessem sido resfriados lentamente (NAVARRO, 1991). Nestes casos, tais materiais, chamados vidros, não adquirem uma estrutura cristalina ou ordenada a longas distâncias (como é comum ser observado nos metais, cerâmicas), visto que como o resfriamento foi realizado de maneira brusca ou rápida, seus átomos não têm tempo de se arranjar ordenadamente, como desejariam (pois a natureza parece sempre buscar um estado de menor energia), e sim que seus átomos se arranjam de maneira aleatória, adquirindo o material, uma estrutura desordenada também chamada de amorfa. Fazendo uma analogia, é como se sua estrutura, quando no estado líquido, tivesse sido congelada, visto que o material apresenta a estrutura interna típica dos líquidos (desordem), mas com muitas características próprias dos sólidos.

É devido principalmente à estrutura microscópica do vidro, a sua propriedade de transparência, visto que ao não se arranjar ou se empacotarem seus átomos constituintes em estruturas ordenadas, sua densidade microestrutural é relativamente baixa, sendo que a radiação tem muito mais facilidade para atravessar a estrutura sem ser absorvida ou colidir (VAN VLACK, 1984).

Um sólido cristalino, ao passar do estado sólido para o líquido sofre uma mudança na fase cristalina, de maneira que aumenta em uma unidade o grau de liberdade de seus elementos. Isto não ocorre quando um vidro sofre a mesma transição. Neste caso a fase estrutural permanece a mesma, ou seja, não há mudança de fase (NAVARRO, 1991).

A transição nos vidros, do líquido fundido a líquido superesfriado, transcorre sem que apareça descontinuidade alguma na curva de volume específico-temperatura, o que é

bem diferente quando um fundido é resfriado para formar um cristal, onde há uma marcada descontinuidade no volume específico, com uma brusca contração, como pode ser observado na Figura 1.

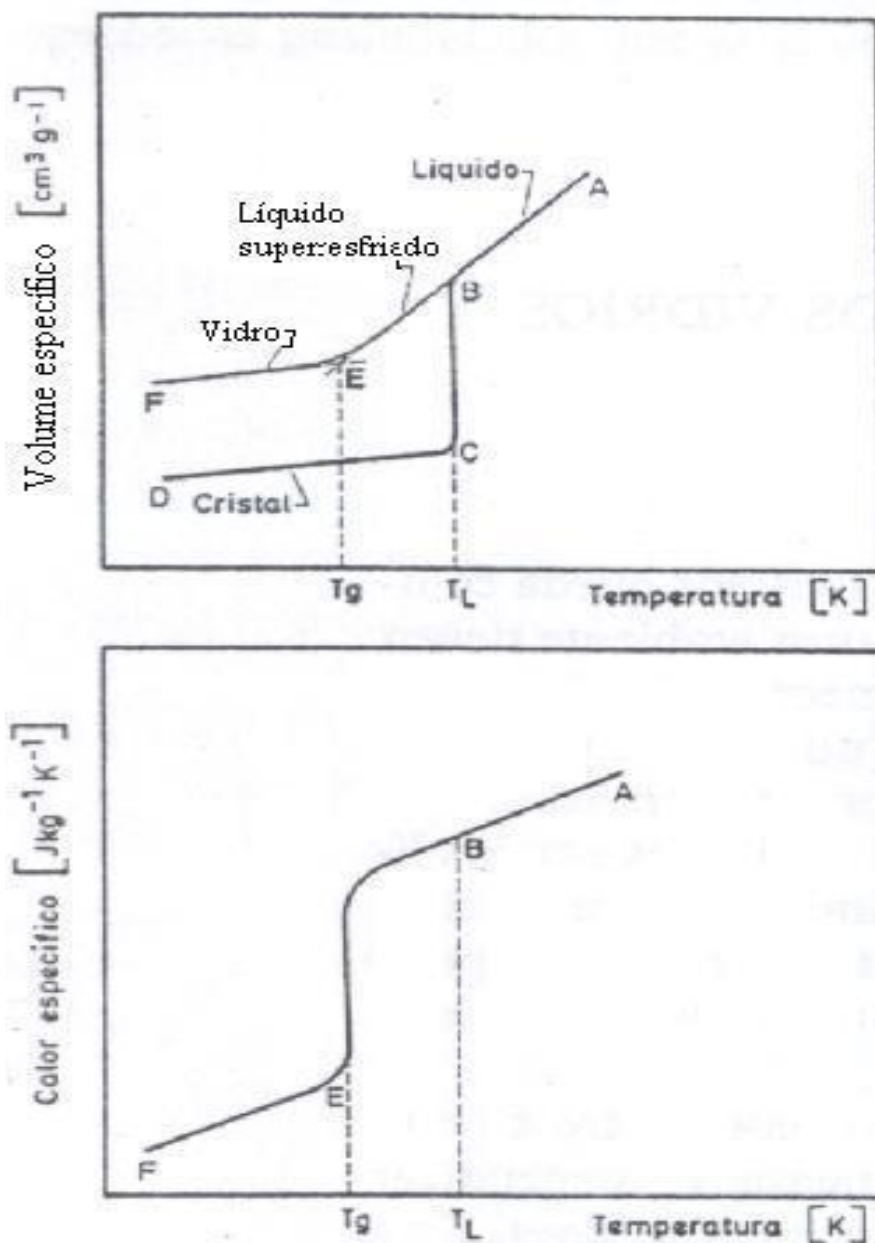


Figura 1- Variação do volume específico e calor específico com a temperatura para um vidro e um cristal

Se continuarmos resfriando o material após ele estar no estado de líquido superesfriado (curva BE) sem que ocorra a cristalização, visto que a estabilidade de um líquido superesfriado é menor que a de sua fase cristalina e basta uma pequena perturbação para ocorrer sua cristalização súbita, sua contração continua até chegar em uma determinada temperatura onde aparece um cotovelo, que coincide com um notável aumento da viscosidade. Esta zona de temperatura mais ou menos ampla, onde tem lugar esta mudança de inclinação, se conhece como *intervalo de transição vítrea*, e se prolongarmos as partes retas de ambas as curvas do estado vítreo e do líquido supercongelado obteremos, na intersecção destas prolongações, a chamada *temperatura de transição vítrea*,  $T_g$  (NAVARRO, 1991).

Esta habilidade de passar progressivamente a um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta, como já foi dito antes, é devido às energias das ligações entre os elementos constituintes dos vidros serem muito variáveis (além de existirem vários tipos de ligações nos vidros, a distância entre os átomos é variável, o que muda também a força entre os mesmos), ao contrário do que ocorre nos sólidos cristalinos. Aquecendo-se estes a determinada temperatura, praticamente todas as ligações se rompem ao mesmo tempo e o material se funde em uma temperatura específica (VOGEL, 1985). Já nos vidros, existe uma faixa de energia que devem ser fornecidas para romper as ligações atômicas, e daí que devemos falar em intervalo de transição vítrea.

### 1.3 - Definição de Vidro

Todas as definições de vidro propostas até o momento são, mais ou menos, incompletas, devido a limitações de três tipos que, em conjunto, impossibilitam a realização de uma definição concisa e geral. Tais limitações são: i) não é possível enunciar com rigor uma definição baseada em conceitos físicos e estruturais visto que, por seu especial comportamento e as peculiaridades de seu estado físico, se bem os proporciona certas

analogias com os sólidos cristalinos, os assemelha muito mais aos líquidos; ii) não se pode defini-los atendendo a sua composição visto que são muito complexos e possuem uma natureza química muito diferente; iii) do ponto de vista utilitário (aspecto tecnológico) seus campos de aplicação são tão diversos que não podemos chegar a uma unificação por este meio (NAVARRO, 1991). Também GUTZOW & SCHMELZER (1995) compartilham com a opinião de serem os vidros um material de difícil conceituação, devido a que, segundo eles, os mesmos apresentam características de diferentes estados da matéria.

Uma definição aceita em várias referências diz que *um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea* (NASCIMENTO, 2000). Segundo KNISS (2001), vidros são materiais que podem ser obtidos a partir de óxidos ou metais, com características mecânicas de sólidos a temperatura ambiente, e com estrutura atômica que pode apresentar uma organização à curta distância. Vidro segundo a A.S.T.M, é um produto inorgânico fundido que foi esfriado até um estado rígido sem experimentar cristalização.

Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considera que os vidros são produtos da fusão de materiais inorgânicos que foram resfriados em condições que impediram a cristalização (KREIDL e UHLMANN, 1983). Esta definição é válida para os vidros de silicatos, que constituem a categoria mais comum, mas não engloba um grande número de vidros não óxidos e/ou produzidos por técnicas que não envolvem fusão direta (KNISS, 2001).

Pode-se observar, pelas definições expostas, o conflito de idéias sobre o que é um vidro. Todas as definições têm seu campo de abrangência ou seus limites, mas a definição mais aceita e utilizada para vidros é a que relaciona tais materiais com o conceito de temperatura de transição vítrea.

#### 1.4 - Produção de Vidro

Basicamente um vidro pode ser obtido de três maneiras (NASCIMENTO, 2000): 1)congelando a desordem estrutural a partir do líquido, 2) a partir do caráter desordenado de um gás, ou 3)destruindo a estrutura ordenada de um cristal.

##### 1) Obtenção do vidro a partir de uma fase líquida.

O método mais comum utilizado nestes casos é o de resfriar uma massa fundida em condições tais que possibilitem a vitrificação, e é chamado método de têmpera.

Há materiais, aqueles que ao serem suficientemente aquecidos se transformam em líquidos com viscosidades relativamente altas, que quando resfriados, se cristalizam rapidamente ao redor de seu ponto de solidificação. Já outros, aqueles com alta viscosidade, quando resfriados muito lentamente a partir da fase líquida, podem se cristalizar, mas se ela for muito rápida a cristalização não ocorre.

A taxa de esfriamento ou taxa de têmpera requerida para a vitrificação depende de fatores como difusibilidade térmica, transferência do calor da radiação, forma geométrica e condições de superfície, e o fator mais importante é o volume da amostra.

Para os vidros de  $\text{SiO}_2$  industrialmente produzidos, basta fundir a sílica misturada com  $\text{Na}_2\text{O}$  a cerca de  $1300^\circ\text{C}$  seguido do resfriamento ao ar, mas para outras substâncias meios mais energéticos de esfriamento devem ser empregados, como a têmpera em banho líquido (água, Hg, nitrogênio líquido).

Há também as técnicas de “splat cooling”, onde o líquido é projetado sobre um suporte de Cu, que possui elevada condutibilidade térmica, possibilitando uma rápida extração do calor.

Outros processos de têmpera são também utilizados para produzir materiais vítreos, como o Arco de Plasma ou através de um laser de razoável potência, entretanto a têmpera não é a única maneira de produzir um sólido não cristalino a partir de uma fase líquida. Outros dois importantes são o método sol-gel e as reações de polimerização, este último de grande importância na indústria de plásticos.

## 2) Obtenção de vidro a partir da fase gasosa.

Uma estrutura desordenada, em geral formando filmes finos, pode ser obtida pela condensação de um vapor sobre um substrato mantido a uma temperatura suficientemente baixa. Esta técnica é, em geral, aplicada a metais, ao Si, ao Ge, e às ligas de metais e metalóides.

## 3) Obtenção de vidro a partir da fase sólida.

Estes métodos se baseiam na destruição, por agentes mecânicos ou eletromagnéticos (radiação), de uma estrutura cristalina, produzindo uma estrutura desordenada.

Como o processo mais utilizado na prática, e o que utilizaremos neste trabalho, é o de obter um vidro a partir do resfriamento de uma fase líquida, vamos nos aprofundar em seu estudo.

Muitos artigos de vidro são produzidos por um processo no qual as matérias-primas são convertidas em altas temperaturas a um fundido homogêneo, que então é moldado. No nosso caso usaremos, principalmente, o processo de fritagem para produção do vidro desejado. Neste processo, depois de formado o fundido homogêneo, o mesmo é vazado em um recipiente contendo água, após o qual o material é recolhido e seco.

Areia é o ingrediente ou matéria-prima mais comum (fonte do  $\text{SiO}_2$ ), e ambas pureza e tamanho de partículas são importantes para o processo. Óxido de ferro, titânio, e zircônia são os principais contaminantes. Calcário é a fonte de cálcio e magnésio, e pode ser obtida como calcáreo de alto cálcio, que consiste principalmente de calcita (95%  $\text{CaCO}_3$ ) ou como calcáreo dolomítico, que é uma mistura de dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) e calcita. Feldspato é uma fonte mineral comum de fundentes do tipo Na, K, Li, e a matéria-prima fonte de  $\text{Li}_2\text{O}$  é o carbonato de lítio ( $\text{CO}_3\text{Li}_2\text{O}$ ). No nosso caso usaremos matérias-primas processadas, como o  $\text{Si}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , com elevado grau de pureza.

Os vidros mais comuns, que incluem garrafas e janelas, contêm principalmente sílica ( $\text{SiO}_2$ ), e outros componentes como óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), cálcio ( $\text{CaO}$ ), magnésio ( $\text{MgO}$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), elementos minoritários e impurezas. O curioso

é que esses são os elementos mais abundantes deste planeta, e daí o extensivo uso destes vidros, conhecidos pelo nome genérico de “soda cal sílica”. A composição típica dos vidros de janela da época medieval e moderna pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1- Composições típicas de vidros de janela das épocas moderna e medieval. (ZANOTO, 2003)

Composições típicas de vidros de janela (% massa)		
	Moderno	Medieval
SiO <sub>2</sub>	73,2	45 - 75
Na <sub>2</sub> O	13,4	0,1- 18
K <sub>2</sub> O	0,8	2 -25
CaO	10,6	1- 25
MgO	0,7	1- 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	1- 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,3 - 2
MnO	—	0,3 - 2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	2 - 10

As matérias-primas para a produção de vidros são classificadas, empiricamente, de acordo com a função que assumem durante a formação dos vidros em: 1) vitrificantes, 2) fundentes, 3) estabilizantes, e 4) componentes secundários.

1) Os vitrificantes: são as substâncias que podem formar vidros ou rede vítrea, dentre as quais a mais freqüentemente usada é a sílica.

2) Os fundentes: têm como finalidade favorecer a formação do vidro, diminuindo sua temperatura de fusão, e facilitando sua elaboração. Estão compostos pelos óxidos que modificam a rede vítrea, criando a abertura ou rompimento das ligações Si-O-Si. Isto trás



consigo uma diminuição da coesão do retículo, que se manifesta em um detrimento das propriedades do vidro (debilitamento da resistência mecânica e estabilidade química, diminuição da viscosidade, maior tendência a desvitrificação, aumento do coeficiente de dilatação térmica, etc). Daí que a adição de fundentes é limitada pela estabilidade do vidro.

Os óxidos alcalinos são os melhores modificadores de rede e, portanto, os melhores fundentes.

- 4) estabilizantes: são os componentes que além de estabilizar certas propriedades do vidro (NAVARRO, 1991), podem atuar como formadores de rede ou modificadores. Os mais freqüentemente usados na indústria vidreira são a alumina, o óxido de chumbo e o óxido de zinco.
- 5) componentes secundários: na formulação do vidro intervêm, habitualmente, outros componentes minoritários, com funções específicas tais como: corantes, descolorantes, opacificantes, fluidizantes, homogenizadores, etc.

Na prática, a elaboração do vidro é um grande e complexo processo que começa com a colocação da mistura no forno, e termina com a saída do produto frio na desembocadura do túnel ou do local para a fusão. O processo pode ser dividido em seis etapas:

- Reação dos componentes e formação do vidro;
- Dissolução do excedente de sílica sem reagir;
- Refinamento e homogeneização;
- Repouso e acondicionamento térmico (caso seja realizada a etapa posterior de conformação);
- Conformação;
- Esfriamento e Tratamento térmico.

Primeiramente as matérias-primas (ou formulação) são misturadas de acordo com as propriedades que se deseja obter no material. As quantidades de cada matéria-prima são calculadas, sempre considerando as perdas por volatilização e as do processo de produção.

As matérias-primas são então moídas (principalmente a sílica e a alumina, por fundirem a temperaturas muito altas) separadamente, e depois em conjunto. Frequentemente se adiciona à formulação anidrido arsênico que além de fazer mais fluído o fundido, se evapora a temperaturas elevadas arrastando, as bolhas de gases que estavam presas no material (REUTER, 1994). Esta moagem e mistura deve ser feita cuidadosamente para conseguir um produto homogêneo, o que facilita a sua imediata fusão ao interagirem e reagirem os diversos componentes da mistura.

A reação dos componentes compreende uma série de transformações físicas (transformações cristalinas, por exemplo) e reações químicas à altas temperaturas sofridas pelos componentes da mistura, que incluem transformações cristalinas, evaporação da água de umidade, desidratação dos sais hidratados, dissociação dos carbonatos e sulfetos, reações entre as distintas espécies químicas, sua fusão e a dos produtos de reação, e sua dissolução no fundido que vai se formando.

Depois de haver reagido entre si os componentes da mistura vitrificável e de haver dado lugar à formação de uma fase fundida, fica, todavia, um excesso de sílica sem digerir pelo vidro, e sua incorporação se leva a cabo mediante um lento processo de dissolução regido por um mecanismo de difusão, o que se chama de dissolução do excedente de sílica.

Neste ponto do processo produzem-se variações locais de composição e, conseqüentemente, de viscosidade e tensão superficial. São como pequenas células distintas, que formam uma estrutura celular descontínua, o que torna difícil sua interdifusão.

Desde o momento da entrada no forno, se iniciam as primeiras reações de decomposição e se produz, através dos poros da mistura, um intenso desprendimento de gases ( $\text{CO}_2$ ). A aparição das primeiras fases líquidas a cerca de  $785^\circ\text{C}$ , dificulta esta desgasificação, e obriga os gases liberados a borbulhar (bolhas de  $\text{CO}_2$ ) através do fundido, buscando sua saída para a atmosfera. Os maiores sobem à superfície rapidamente, o que já é mais difícil para os menores ou mais distantes. Em seu trajeto, mais ou menos longo, parte destes gases se dissolve, e parte fica presa formando bolhas.

Tudo isto, tanto as heterogeneidades químicas, de viscosidade e de tensão superficial, como os gases presos ou dissolvidos, é necessário eliminar, para obter um produto ou massa fundida o mais homogêneo possível (REUTER, 1994).

A técnica usada para se fazer isto, ou seja, o método de refinamento, é via agentes químicos, e se baseia no princípio de adicionar à mistura substâncias que se decomponham termicamente, dando lugar a um intenso desprendimento de grandes bolhas gasosas, de tal maneira que, ao subir rapidamente à superfície, tanto englobam as bolhas menores, quanto rompem e homogeneizam aquelas regiões descontínuas (células) que haviam sido formadas.

Como nem sempre o movimento de agitação do fundido ocasionado pelas bolhas dos gases desprendidos na decomposição dos refinadores é suficiente para conseguir uma boa homogeneização, recorre-se a técnicas físicas, como, por exemplo, realizando um rápido aquecimento do fundido conhecido como “Empurrão térmico de Zschimmer”. Desta maneira se produzirá uma rápida liberação de gases com uma conseqüente agitação mecânica do fundido, o que contribui para homogeneizar a massa.

Depois da etapa de refinamento, na qual o fundido deve alcançar um grau de homogeneidade física e química o mais perfeito possível, se sucede uma etapa de repouso, na qual há de adquirir também sua homogeneidade térmica e de viscosidade, ou seja, na qual se alcança uniformemente em toda sua massa, a temperatura e viscosidade adequada ao processo de conformação a que será submetido posteriormente.

Dependendo de características como a viscosidade, variação desta com a temperatura e tensão superficial do fundido após a etapa de repouso e acondicionamento térmico, deverá ser escolhido determinado procedimento de conformação. Os principais procedimentos são: colagem, sopro, tracionamento, laminação e prensagem.

Na tabela abaixo, onde se indicam os valores de viscosidade requeridos em algumas operações, pode-se ver que o intervalo de moldagem do vidro, esta compreendido entre  $10^3$  e  $10^7$  dPa.s aproximadamente.

Tabela 2- Valores de viscosidade requeridos em algumas operações de conformação de vidros (NAVARRO, 1991).

Tipo de Conformação	Viscosidade[dPa.s]
Gota caindo do canal de alimentação	$10^{3,3} - 10^4$
Colagem	$< 10^3$
Sopragem	$10^{4,8} - 10^6$
Estiragem	$10^{4,0} - 10^{5,6}$
Prensagem	$10^{4,5} - 10^{7,0}$
Peça saindo do molde	$10^{5,5} - 10^{8,6}$

Em um processo de fabricação manual é desejável que o vidro mantenha sua moldeabilidade ao largo de um intervalo de temperatura relativamente amplo, o que já é prejudicial em um processo automático, onde o vidro só deve permanecer no estado plástico durante os poucos segundos que dura sua conformação (uma vez que ele haja tomado sua forma final, deve alcançar o estado rígido com toda rapidez que exija seu processo de fabricação).

Com relação à tensão superficial, em alguns processos de conformação, como a obtenção de fibras e o tracionado em forma de tubo, uma alta tensão superficial é desejável, o que já é prejudicial em outros como o estirado de vidro plano.

Após a conformação, o vidro será resfriado e recozido. Esta é uma das etapas que exige maior atenção, para que a sua estrutura se relaxe o mais uniformemente possível e adquira em todos os seus pontos o mesmo volume específico, pois do contrário, serão produzidas em seu seio tensões mecânicas que o tornam inservível para quase todas aplicações.

É nesta etapa que o vidro irá formar sua estrutura atômica característica, pois submetidos a condições de resfriamento adequadas, os íons constituintes (presentes na etapa de conformação) não podem ordenar-se com a regularidade geométrica de um cristal, formando uma estrutura mais ou menos distorcida.

Para as aplicações mais comuns não se requer uma relaxação tão controlada, e são toleráveis certas tensões residuais. O que já não é certo para os vidros óticos e os destinados à fabricação de termômetros, onde o regime de esfriamento é especialmente crítico.

### 1.5 - Estrutura dos Vidros

Os vidros possuem uma estrutura relativamente aberta ou mais espaçosa em relação aos sólidos cristalinos (AHMED & ABDALLAH, 1997). Uma boa analogia para entender este aspecto desses materiais é relacioná-lo com a organização de uma gaveta de seu escritório ou quando arrumamos bagagens em um porta-malas: se as empilhamos de qualquer maneira, desordenadamente, caberá muito menos que caso procurássemos ajeitá-las de forma organizada, ou seja, o volume do porta-malas ou da gaveta seria o mesmo, mas a diferença é que, no primeiro caso, haveria muito mais espaço entre uma bagagem e outra.

Embora um vidro não possua a elevada ordem de um cristal, ele não é destituído de estrutura. Todos os vidros apresentam dois aspectos estruturais característicos: (1) relações de primeira vizinhança ou ordem em pequenas distâncias e (2) uma estrutura (normalmente tridimensional) contínua de ligações primárias fortes, sendo que as ligações primárias são consideradas as metálicas, as iônicas e as covalentes. Deve ser destacado que há quase sempre mais do que um tipo de ligação em um sólido cerâmico (no qual se incluem os vidros) (VAN VLACK, 1984).

Como descrito anteriormente, após as matérias-primas terem sofrido todas as reações possíveis e perdido todos os compostos voláteis, o sistema adquire um aspecto homogêneo, constituído por uma “sopa de elementos químicos” que variam de acordo com as matérias-primas empregadas. Após isto se inicia o processo de resfriamento do fundido, que influenciará decisivamente sobre a estrutura e propriedades do vidro. Se o vidro for constituído somente de sílica, formar-se-á, com o resfriamento, uma estrutura amorfa e contínua, que possui uma ordenação a curto alcance (e não a longo alcance como nos

materiais cristalinos) formada por tetraedros de silício-oxigênio unidos pelos vértices, como pode ser observado na Figura 2, onde (a) representa a estrutura de um cristal e (b) a de um vidro.

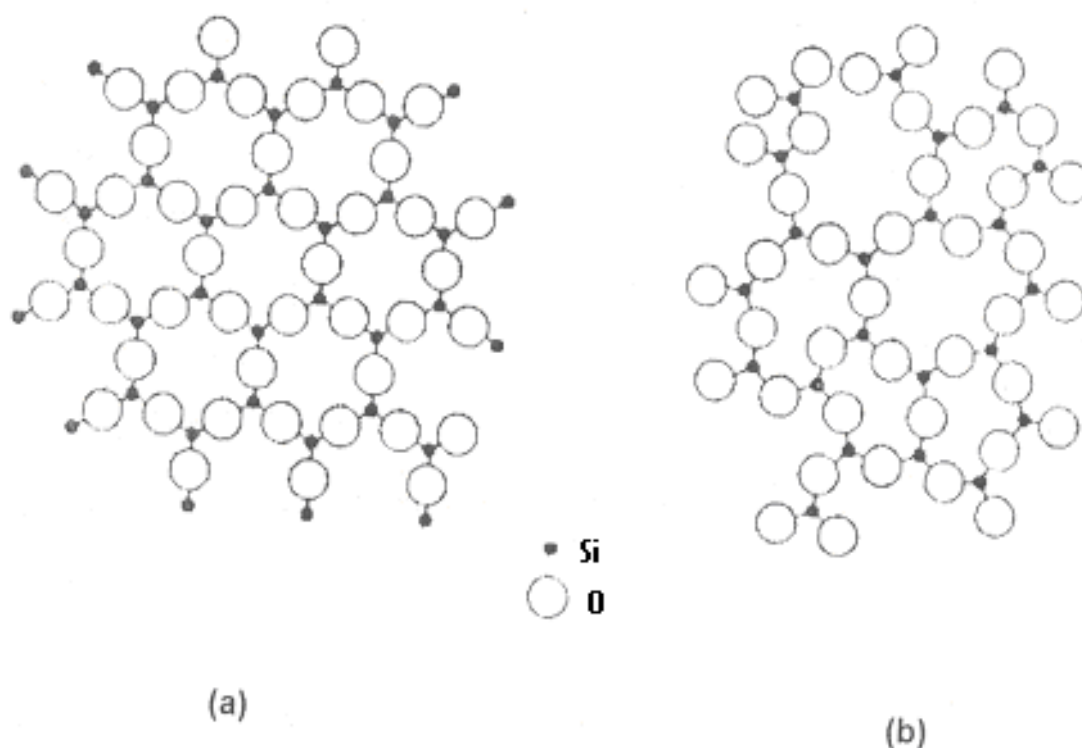


Figura 2- Diferença entre a estrutura amorfa de um vidro (b) e a estrutura regular de um cristal (a) (NAVARRO, 1991).

Cada cátion  $\text{Si}^{+4}$  se liga covalentemente a quatro íons de  $\text{O}^{-2}$ , sendo que, por sua vez, cada íon  $\text{O}^{-2}$  está ligado a dois íons de silício. Já se uma outra matéria-prima entrar na formulação, um composto alcalino, por exemplo (que como já foi visto atua como modificador da rede), ele irá se ligar a um oxigênio (pois este precisa de 2 elétrons e o alcalino tem que doar um elétron) e se estabilizar, não fazendo mais nenhuma outra ligação. A consequência, como pode ser vista na Figura 3, é a quebra na continuidade da estrutura, com a consequente perda de propriedades mecânicas e químicas (KNISS, 2001).

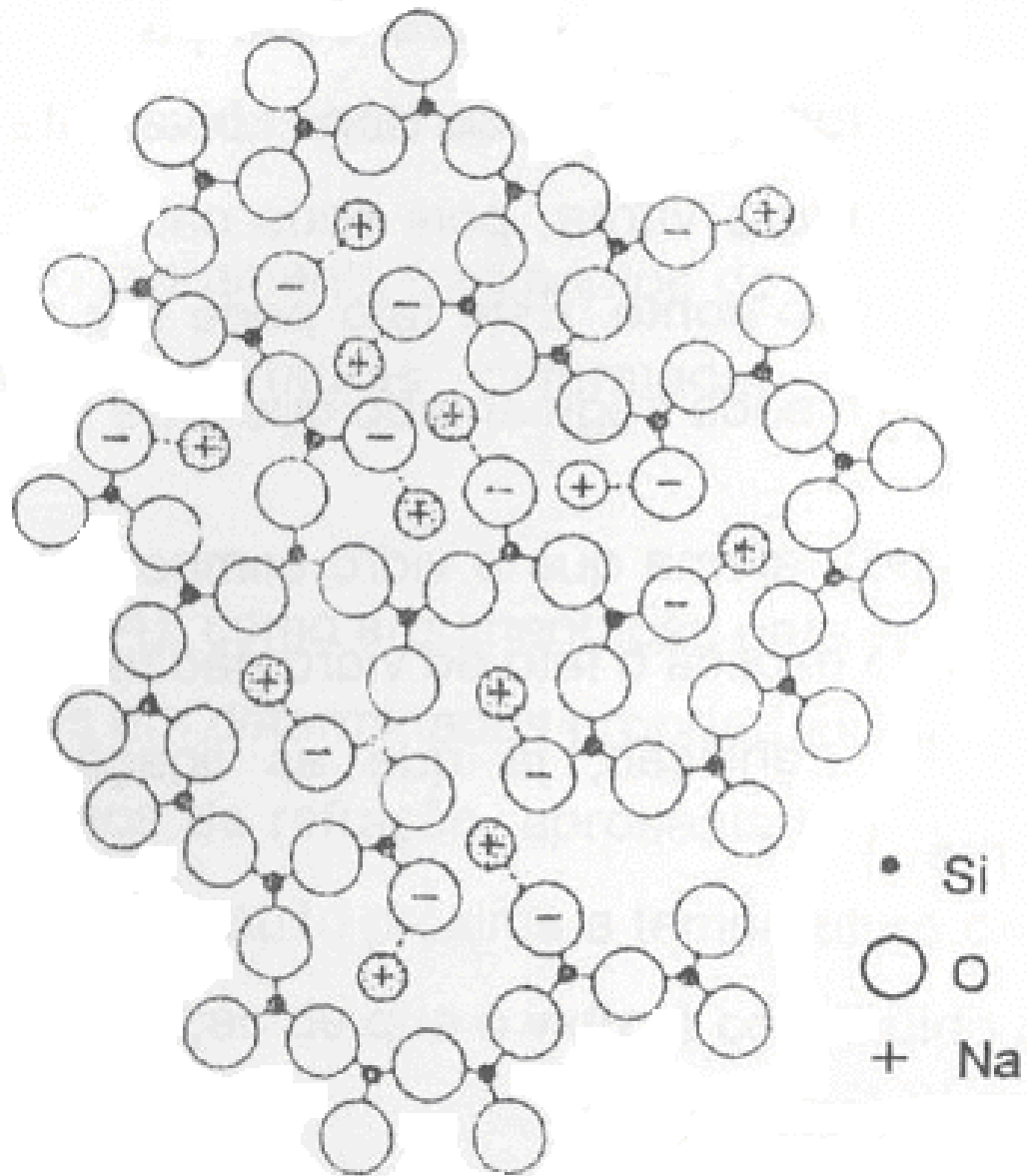


Figura 3- Influência da introdução de íons não-silicatos (ou não formadores de rede), na microestrutura de um vidro (NAVARRO, 1991).

### 1.5.1 - Separação de fases

Os numerosos estudos realizados por microscopia eletrônica põem de manifesto que muitos vidros transparentes e opticamente homogêneos, não apresentam uma rigorosa homogeneidade estrutural, senão que são constituídos por fases vítreas diferentes, que formam uma dispersão microheterogênea (uma fase na forma de gotas por exemplo, dispersa em uma outra fase homogênea, como na Figura 4) (NAVARRO, 1991):

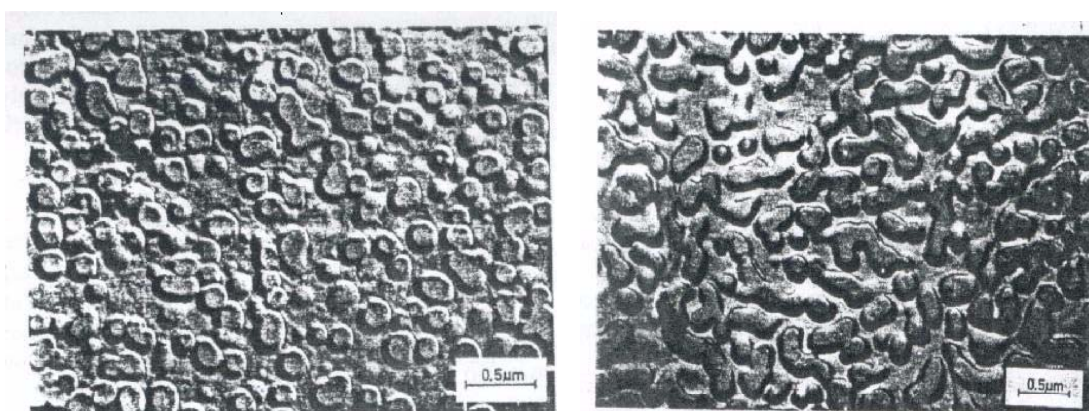


Figura 4- Fases vítreas em vidros. (NAVARRO, 1991)

A separação de fases é consequência de um processo de imiscibilidade entre líquidos de diferentes composições (provenientes das diferentes matérias primas utilizadas e das reações entre as mesmas), que se produz no vidro durante seu resfriamento. A intensidade e forma da separação de fases dependem, em grande medida, da história térmica do vidro.

O fenômeno de separação de fases vítreas, que é inteiramente comparável ao que acontece em muitos sistemas de líquidos parcialmente miscíveis, como as misturas de fenol-água, ácido acético-ciclohexano, se apresenta com uma frequência quase habitual em vidros de dois ou mais componentes. Porém onde alcança maior evidência é nos vidros borosilicato.



O Vycor, por exemplo, é um vidro poroso, feito a partir de um vidro borosilicato ( $R_2O-B_2O_3-Si_2O$ ) com 2 fases: uma de sílica, insolúvel em determinada substância, e outra fase de não-silicatos, solúvel na mesma substância. Daí que quando tal vidro é exposto à tal substância somente a fase não-silicato é dissolvida, e se obtém um material poroso, conservando, inclusive, sua forma original (PERRUSO, 1998).

É mais adequado, por analogia com os metais e materiais cerâmicos, devido a estes novos aspectos dos vidros descobertos (separação de fases), substituir o termo “estrutura”, para referir-se à configuração íntima dos vidros, por “microestrutura vítrea”. Além disso, pelas modernas concepções microestruturais vítreas, somos obrigados a renunciar o conceito geral dos vidros como materiais isotrópicos.

Este novo aspecto dos materiais vítreos pode ter relevância fundamental, em trabalhos futuros, para nossos objetivos. O que desejamos é um material no qual somente certos elementos do mesmo, se difundam para a água em contato com ele. Tais elementos são os bactericidas (como a prata, por exemplo). Para tal, seria necessário obter um vidro com duas fases distintas: uma solúvel em água (composta pela prata), e outra insolúvel em água (composta pelos outros elementos formadores do vidro), e então são necessários conhecimentos sobre separação de fases.

## 1.6 - A Difusão em Vidros

De uma perspectiva atômica, a difusão é somente a imigração por passos, de um local da rede para outro. De fato, os átomos em materiais sólidos estão em constante movimento, mudando rapidamente de posição. Para um átomo realizar tal mudança, duas condições devem ser satisfeitas: (i) deve haver um local adjacente vazio, e (ii) o átomo deve ter energia suficiente para quebrar ligações com seus átomos vizinhos e então causar alguma distorção na rede durante o deslocamento (CALLISTER, 1999).

A difusão será um tópico importante neste trabalho visto que a incorporação de íons de prata, que é a forma de prata que tem maior eficiência bactericida, na rede vítrea, será realizada através de um processo chamado troca iônica, que nada mais é que uma difusão em duplo sentido, onde certos átomos (principalmente os de sódio) da estrutura do vidro trocam de lugar com outros de determinada solução (de prata, por exemplo, de uma solução de nitrato de prata) sob determinadas condições (temperatura e composição).

A energia para um átomo quebrar as ligações com átomos vizinhos na difusão, é vibracional por natureza. Em uma temperatura específica, uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar o movimento difusivo, por virtude da magnitude de suas energias vibracionais. Esta fração aumenta com o aumento da temperatura. Quando um átomo ou íon, ao vibrar ao redor de sua posição de equilíbrio realiza, ocasionalmente, uma vibração suficientemente forte para escapar de sua posição inicial, ele salta para uma nova posição de equilíbrio. Daí que a difusão, bem como a troca iônica, aumente com o aumento da temperatura.

Podem acontecer também, modificações na composição química de um material, como resultado do movimento difusivo no estado sólido, quando átomos do meio são adicionados ao material, bem como átomos do material serem descarregados no meio (SHACKELFORD, 2000). Este processo será importante em três aspectos deste estudo: na troca iônica, na corrosão aquosa e no poder bactericida do vidro.

No caso da troca iônica, o vidro deve ser moído (para aumentar a superfície de contato para a troca) misturado com uma solução de nitrato de prata e nitrato de sódio (que somente serve como um veículo, para melhorar a homogeneidade da troca), e submetido a um tratamento térmico, com o que os íons de sódio do material (vidro), trocarão de lugar com os de prata do meio (solução de nitrato de prata e nitrato de sódio). A corrosão aquosa, como será apresentado adiante, é o processo pelo qual os íons da rede vítrea se difundem para o meio aquoso, e íons presentes na água entram na rede vítrea, causando a degradação do vidro (MCGRAIL, 2001). Seu conhecimento será importante neste trabalho visto que objetivamos produzir um vidro bactericida para aplicação em purificação microbiológica (ou desinfecção) de águas. É este fenômeno (corrosão aquosa vítrea), o que será

responsável pelas propriedades bactericidas do vidro, visto que devido ao mesmo, os íons de prata da estrutura vítrea migrarão para a água, ocasionando a morte das bactérias.

Estes processos expostos no parágrafo anterior ocorrem devido a que um componente sólido se difunde através de um outro sólido se houver um gradiente de concentração adequado e se a temperatura for suficientemente elevada (BENNETT & MYERS, 1978). É a tendência, pois, que existe na natureza, de adquirir ou chegar ao equilíbrio (neste caso, de certo elemento químico), o princípio que rege este fenômeno.

Os mecanismos de difusão importantes nos vidros podem ser classificados como se seguem (VARSHENYA, 1994):

Um mecanismo de troca é dito ocorrer quando dois íons (ou átomos) trocam de lugar um com o outro diretamente (Figura 5).

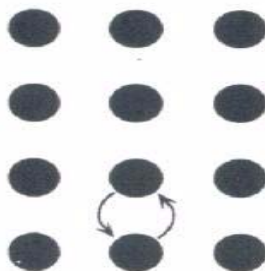


Figura 5- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo de troca.

Em cristais com pacotes de estrutura fechada, pode ser difícil para dois átomos passarem comprimindo-se um pelo outro. Porém, em estruturas abertas como nos vidros, este mecanismo pode existir em uma significativa extensão (WEST, 1998). No mecanismo de anel três ou mais átomos dentro de um anel se movem para ocupar a posição um do outro (Figura 6).

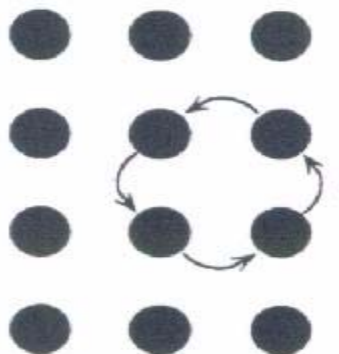


Figura 6- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo de anel.

No mecanismo da vacância, o átomo pula para ocupar um sítio desocupado (Figura 7).

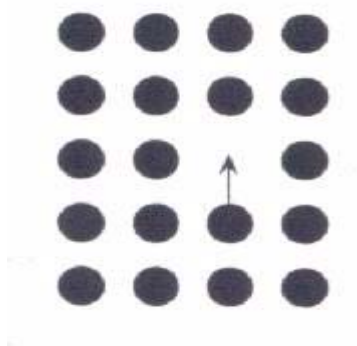


Figura 7- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo da vacância.

Uma afirmação equivalente poderia ser que a vacância se move de sítio em sítio. O mecanismo intersticial direto constitui o salto de uma espécie intersticial de um local ou sítio intersticial para outro (Figura 8).

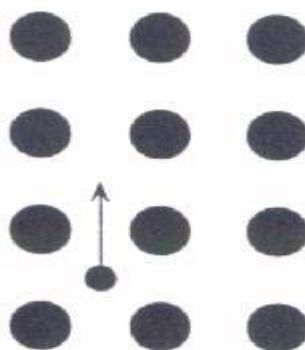


Figura 8- Classe de mecanismo de difusão em vidros: mecanismo intersticial direto.

Se, de uma outra maneira, o átomo intersticial se move para um local de rede normal, e o átomo ocupando o ponto de rede se move para um local intersticial (fig. 14-1 c), então este mecanismo é chamado intersticial indireto.

### 1.7 - A Troca Iônica

A troca iônica é uma técnica bastante utilizada para modificar a composição dos vidros e para obter, de maneira controlada, muitas propriedades não-convencionais. A aplicação de prata para a coloração de vidrados vem de longa data, sendo que já na Idade Média os vitrais de diversas catedrais eram tratados com pastas ou banhos de sais de prata com o intuito de salientar a cor amarela. O procedimento comum para a troca iônica inclui a imersão do substrato de vidro dentro de um banho de sais fundidos com cátions monovalentes, como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{K}^+$ , que serão introduzidos dentro do vidro em troca com os íons de sódio (ANGIOLLETO, 2003).

A troca iônica é um processo necessário a ser realizado para os fins de nosso trabalho, visto que para obter um material vítreo com propriedades bactericidas eficientes, é necessário que certa quantidade considerável de prata seja incorporado ao mesmo, o que

não é possível fazê-lo adicionando alguma matéria-prima, em considerável quantidade, que contenha prata, diretamente na formulação, visto que a solubilidade da prata é baixa (em torno de 1%) (NAVARRO, 1991), e a mesma seria incorporada em uma quantidade muito pequena na rede vítrea.

Para um material sofrer uma reação de troca iônica, ele deve possuir certas características estruturais. A mais importante é o grau de abertura da estrutura, o qual permite átomos ou íons estranhos (alheios), difundirem prontamente para dentro ou fora desta. Daí a aplicabilidade dos vidros nos processos de troca iônica (WEST, 1998).

Diversos estudos apontam o íon  $\text{Na}^+$ , como o melhor trocador com os íons  $\text{Ag}^+$ , em vidros. AHMED & ABDALLAH (1997), empregaram análise por microsonda antes e após a troca iônica, para verificar como se comportavam os íons  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}$  e  $\text{K}^+$  neste processo. As Figuras 9 e 10, que nos fornecem, respectivamente, a distribuição dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  e  $\text{K}^+$  no vidro (na direção perpendicular à superfície) antes da troca iônica e depois da troca iônica, podemos observar que a concentração dos íons  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}$  e  $\text{K}$ , permanece praticamente inalterada após a troca iônica, enquanto que a concentração do íon  $\text{Na}^+$  é reduzida significativamente, e a dos íons  $\text{Ag}^+$  é aumentada.

ANGIOLLETO (2003) também comprovou que o único íon da rede vítrea capaz de realizar a troca iônica com a prata é o sódio. Ele produziu dois vidros: um com sódio e outro sem, e ambos foram imersos em um banho de sais contendo íons  $\text{Ag}^+$ , e tratados termicamente. Após isto, realizou estudos utilizando microsonda EDAX, e comprovou que o vidro que não continha sódio em sua formulação não apresentava prata em sua composição após a troca iônica, ao contrário do vidro que continha sódio. Trabalhos como os de DOREMUZ (1962) também mostram que a prata troca somente com os íons de sódio e não com outros componentes do vidro.

Portanto, para a produção de vidro bactericida aplicado ao tratamento de água, este deve ter em sua composição um percentual significativo de sódio, balanceado com íons alumínio, visto que este melhora as propriedades de corrosão química.

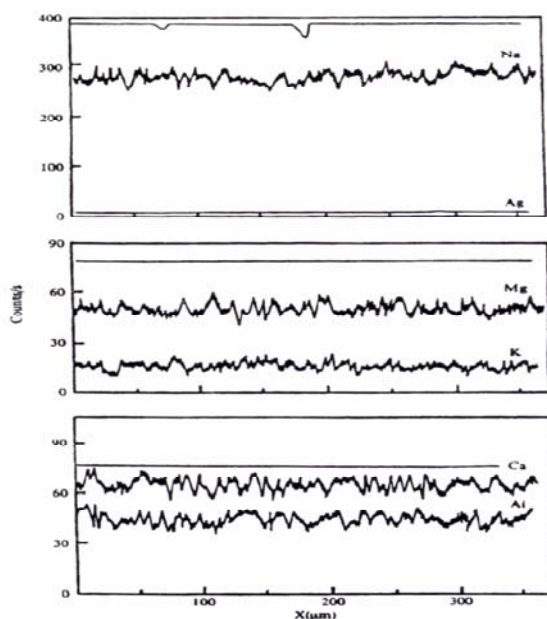


Figura 9- Distribuição dos íons  $\text{Na}^+$ , Al, Ca, Mg e  $\text{K}^+$  no vidro na direção perpendicular à superfície, antes da troca iônica AHMED & ABDALLAH (1997).

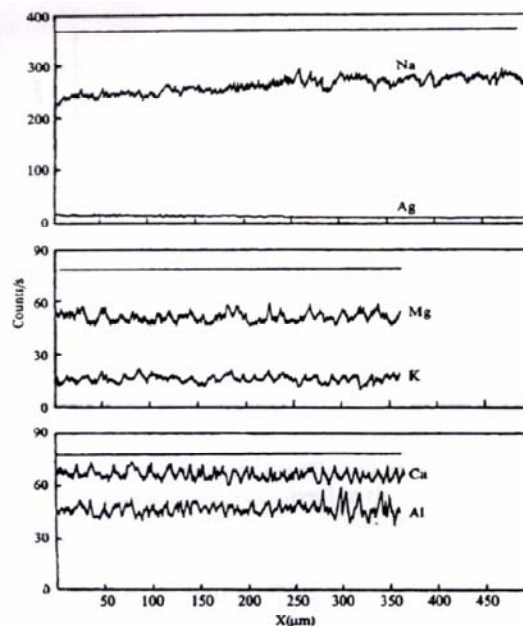


Figura 10- Distribuição dos íons  $\text{Na}^+$ , Al, Ca, Mg e  $\text{K}^+$  no vidro na direção perpendicular à superfície após a troca iônica AHMED & ABDALLAH (1997).

### 1.8 - Tratamentos Térmicos Pós-Troca-Iônica

De acordo com ANGIOLLETO (2003), nenhum tratamento térmico deve ser feito após a troca iônica, visto que desta forma a prata passa da forma iônica, a qual foi incorporada com a troca, para a forma metálica, diminuindo seu poder bactericida. Isto ocorre, principalmente, se a temperatura for superior a  $450^{\circ}\text{C}$ .

### 1.9 - Ataque Químico (Corrosão Aquosa) de Vidros

Vidros do tipo soda-cal-sílica sujeitos a intempéries sofrem ataques químicos, que comumente produzem figuras de geometria arredondada, que se tornam visíveis devido à resultante iridescência. Um certo volume de água prensada entre duas placas de vidro durante o armazenamento pode gerar um aspecto especial (figura estética). Isto resulta de ataque químico decorrente de certos mecanismos possíveis. Estes são alguns exemplos de como o vidro, aparentemente uma substância inerte quimicamente, pode sofrer ataque químico por outras substâncias, e é também este mecanismo, o que vai possibilitar que o vidro com prata iônica incorporada, seja usado com fins bactericidas na água, como veremos a seguir (ZANOTTO, 2003).

Quando um vidro entra em contato com uma solução aquosa, mudanças químicas e estruturais ocorrem em sua superfície. A Figura 11 mostra, sinteticamente, como ocorre a corrosão de um vidro pela água.

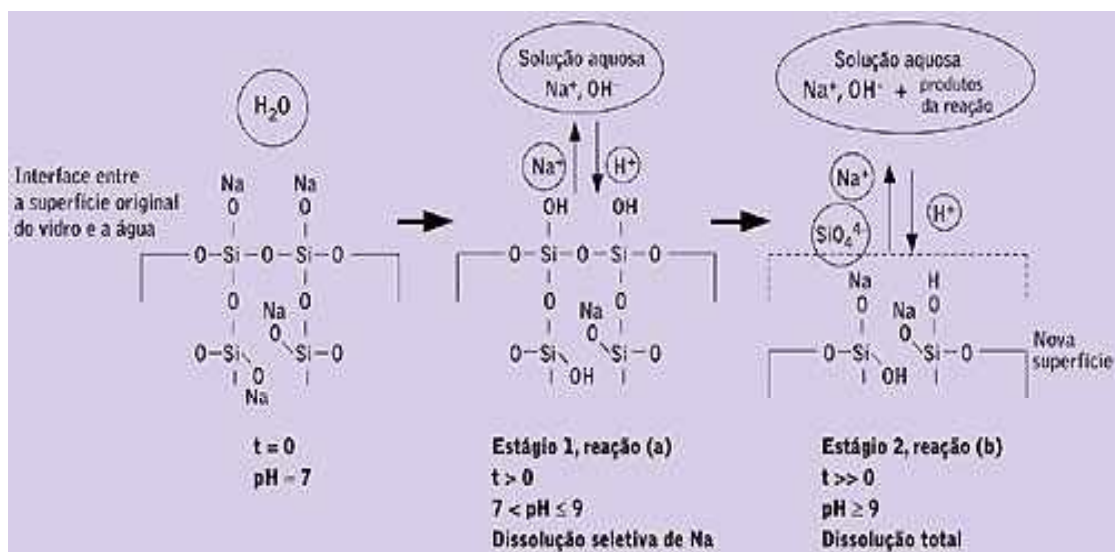


Figura 11- Etapas da corrosão aquosa de um vidro (ZANOTTO, 2003).



No decorrer da reação, a formação e o acúmulo dos produtos de corrosão provoca mudanças na composição química e pH da solução, e como o vidro não resiste a pH's elevados, resulta na dissolução da rede de sílica que o estrutura.

As reações entre a água e o vidro podem ser divididas em dois estágios (ZANOTTO, 2003):

- Primeiro estágio: O ataque primário envolve trocas de íons, principalmente alcalinos, do vidro e íons hidrogênio da solução, e os demais constituintes do vidro não são alterados. A força motriz para tal processo de difusão de constituintes do vidro para a água, é a diferença de concentração dos mesmos no vidro e na água.

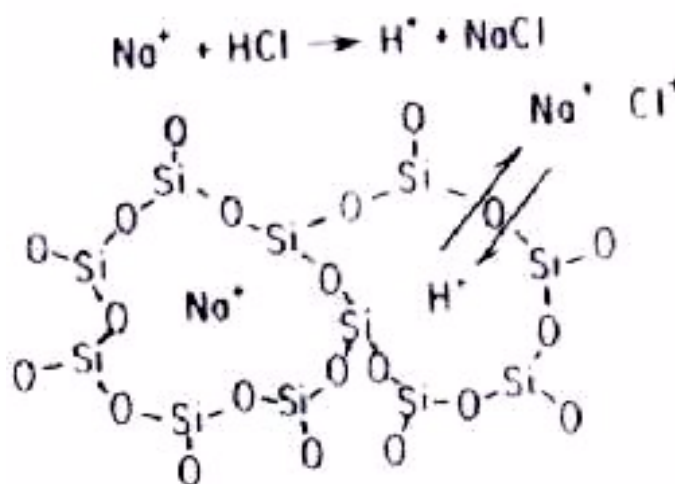


Figura 12 – Primeiro estágio da corrosão vítrea: troca de íons alcalinos (no caso,  $\text{Na}^+$ ) do vidro por íons hidrogênio da solução corrosiva na corrosão de um vidro. (ADAMS & WALTERS, 1985)

A reação (a) na figura 11 tende a dominar durante o primeiro estágio. Durante este estágio, a taxa de extração de álcalis (Na, Li, K) do vidro é lenta para os vidros com alto

teor de sílica e rápida para os vidros com alto teor de álcalis, e decresce aproximadamente com a raiz quadrada do tempo. Um aumento na área superficial efetiva do vidro em contato com a solução corrosiva (que em nosso trabalho será a água) devido ao aumento da rugosidade é observado durante estas reações. Este aumento na área superficial é relacionado à lixiviação (dissolução seletiva) dos íons alcalinos do vidro, deixando uma camada rica em sílica contendo microporos hidratados. A extensão da área superficial lixiviada depende da composição inicial do vidro. Em materiais contendo menores teores de sílica, esse aumento da área superficial é mais significativo, portanto a lixiviação aumenta com o teor de álcalis.

- Segundo Estágio: O segundo estágio de ataque é um processo onde ocorre a quebra das ligações principais (Si-O-Si), ocasionando a dissolução da estrutura do vidro.

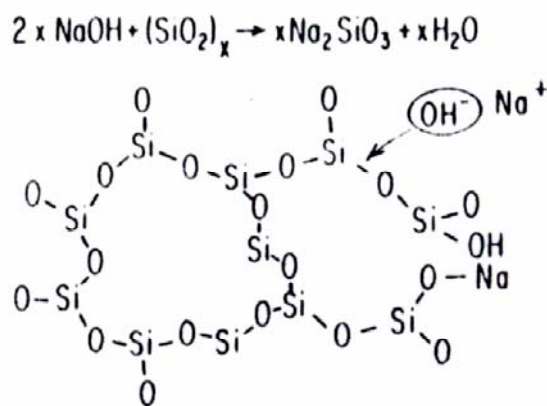


Figura 13 – Segundo estágio da corrosão vítrea: quebra das ligações principais (Si-O-Si) do vidro. (ADAMS & WALTERS, 1985)

A reação (b) na figura 11 é o mecanismo dominante no segundo estágio.

Quando no primeiro estágio, certos íons (principalmente os alcalinos) migraram para a água, os íons hidrogênio da água, para manter a neutralidade elétrica, se difundiram para o vidro, ocupando os espaços vazios deixados pela saída de íons do vidro. Como consequência, esta troca iônica conduz ao aumento do pH da solução aquosa.

Pode-se ter uma idéia do que ocorre com a estrutura do vidro, durante o ataque químico por uma solução, pela Figura 14. Pode-se observar como a estrutura do vidro vai sendo atacada pelos íons  $H^+$  da solução. Neste processo, os íons da rede vítrea (Na) são substituídos pelos íons hidrogênio da solução.

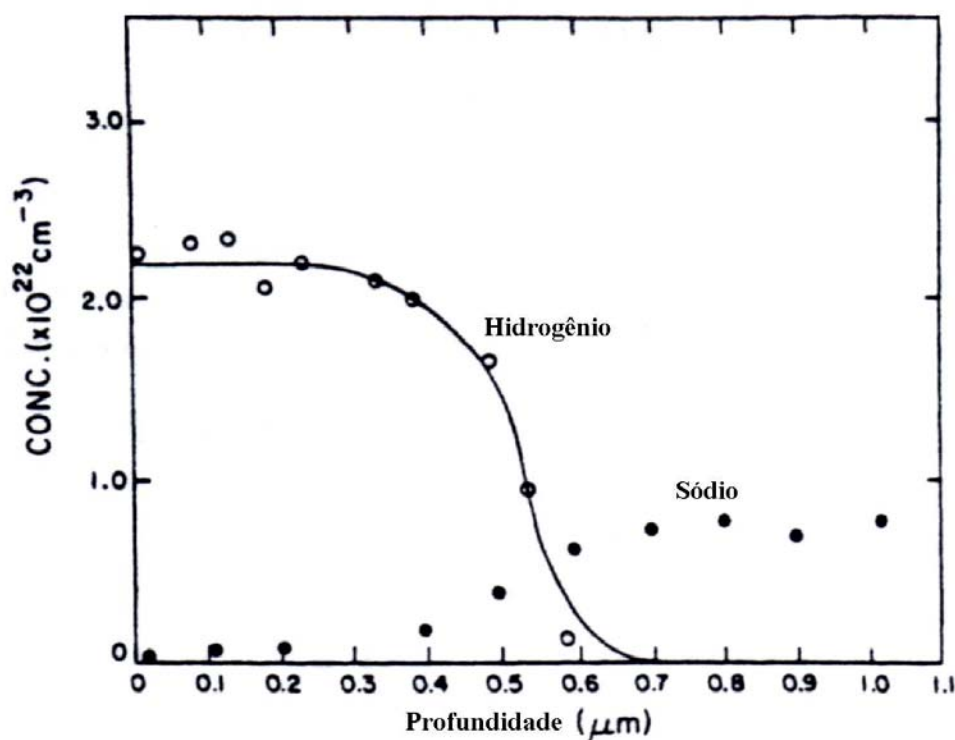


Figura 14- Ataque da estrutura vítrea por íons hidrogênio e perda de sódio. (VARSHENYA, 1994)

A corrosão vítrea ou durabilidade química de um vidro depende fortemente da composição do vidro e do meio em que está inserido, como mostrado na Figura 15.

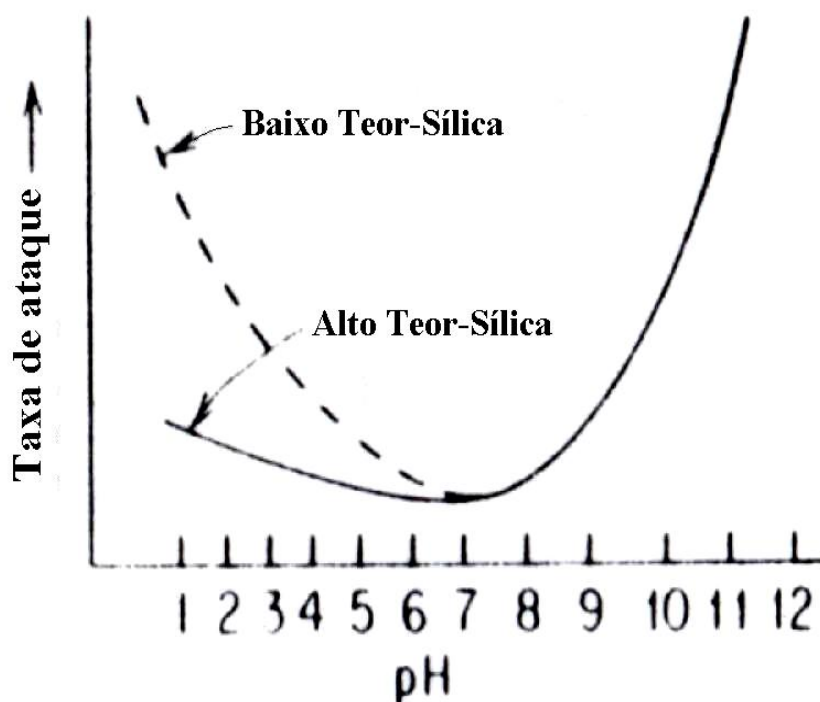


Figura 15- Dependência da corrosão de um vidro com sua composição e o pH do meio corrosivo. (ADAMS & WALTERS, 1985)

Desta se conclui que, quando expostos à água como no nosso caso (pH em torno de 7,0), os vidros com alto e baixo teor de sílica têm praticamente a mesma perda de massa. Mas estamos interessados em obter de nosso vidro, quando exposto à água (de pH aproximadamente 7,0), uma alta taxa de extração de não-silicatos e uma baixa taxa de extração de silicatos. De acordo com a Tabela 3, os vidros com maiores taxas de perda de álcalis, são os com alto teor de sódio em sua composição.

Para soluções com Ph em torno de 7,0, os vidros com alto teor de álcalis (em torno de 25, 30 %) apresentam o comportamento desejado: alta taxa de extração ou perda de álcalis, e uma baixa perda de silicatos.

Tabela 3– Perda de álcalis (no caso, Na) em Água e Ácido, para vários tipos de vidros. (ADAMS & WALTERS, 1985)

Tipo de Vidro	Número-Código do Vidro	Na <sub>2</sub> O Liberado em 4h à 90°C, µg/cm <sup>2</sup>	
		Em H <sub>2</sub> O	Em 0,02N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sódio-Cálcio	0081	4	5
Sódio-Cálcio	0088	1	1
Chumbo	0010	3,0	10,0
Chumbo	0120	1,0	5,0
Cálcio	0281	2,0	2,0
Borosilicato	7740	0,1	0,3
Borosilicato	7800	0,1	0,3
Alto Teor-Sílica	7900	<0,01	<0,01

Dois tipos de corrosão aquosa são de interesse neste trabalho: corrosão aquosa estática e dinâmica; que estão ilustrados na Figura 16 (ZANOTTO, 2003). A corrosão aquosa estática ocorre, por exemplo, na superfície interna do recipiente de vidro que contém a solução líquida (Figura 16-a). Se a razão S/V (onde S: área superficial do vidro, e V: volume de água) for pequena, o aumento do pH da solução será lento e o primeiro estágio da Figura 12 (lixiviação de álcalis) será o principal mecanismo de corrosão.

Durante a corrosão aquosa dinâmica (tal como a provocada por lavagem de janelas por jatos de água) a superfície é continuamente abastecida com solução corrosiva (Figura 16-b). O mesmo ocorre com janelas expostas à chuva, caracterizando intemperismo dinâmico. Portanto, o pH das gotas de água não se altera significativamente apesar da razão S/V ser alta. Novamente, o principal mecanismo de corrosão é descrito pela reação (a) da Figura 11.

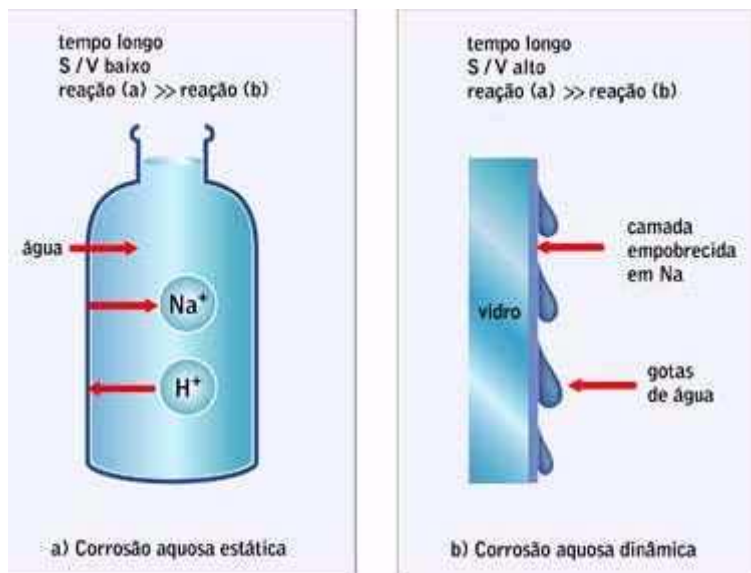


Figura 16- Esquema de corrosão aquosa estática e dinâmica.

### 1.10 - Pelotização de Vidros

A melhor forma (geometria) de aplicação de vidro bactericida em cartuchos de filtros de água é na pelotizada, ou seja, na forma de pelotas. Pelotas são peças de formato aproximadamente esférico.

O processo de pelotização consiste basicamente de duas etapas: a formação das pelotas e posterior sinterização das mesmas. Na formação das pelotas, o pó de vidro é aglomerado, com a ajuda de um ligante, por um processo de agitação mecânica (rotação) manual, onde as mesmas adquirem a forma e tamanho ideal, e selecionadas por meio de peneiras. A etapa posterior, ou sinterização, é de suma importância para a obtenção de desejáveis características mecânicas e químicas do produto. Nesta, as partículas são aglomeradas, formando uma massa coerente, ou ainda, as mesmas vão se unindo umas as outras por meio de reações que acontecem em suas superfícies (SEO et al, 1990). Nas temperaturas de sinterização os pós reagem internamente, removendo a porosidade e

aumentando a densidade do material. Inicialmente forma-se o chamado “pescoço” entre uma partícula e outra, para posteriormente elas irem se unindo cada vez mais.

O processo de sinterização ocorre devido a mínimos de energia que são criados nos pontos de contato entre uma partícula e outra. Daí que muitas peças, inclusive cerâmicas, são prensadas antes de realizá-lo, aumentando com isto, o contato entre as partículas e tornando mais eficiente a sinterização. Os átomos da superfície das partículas migram para tais pontos de contato, formando uma união entre as partículas e melhorando as propriedades mecânicas da peça. É devido à formação de tais regiões de mínimo de energia, que é possível obter uma peça com boas propriedades mecânicas, mesmo a temperaturas bem inferiores que a de fusão do material.

## **Capítulo II – O Tratamento Bacteriológico da Água.**

### **2.1 - Microbiologia das Águas**

Muito conhecimento já foi acumulado desde que John Snow descobriu a relação existente entre o consumo de água contaminada e a incidência de cólera em Londres, e assim, foi possível eleger as ações necessárias ao controle de potabilidade da água como prioritárias (SHIBATA, 2003).

Bactérias, vírus, protozoários e helmintos têm sido implicados como responsáveis por doenças transmitidas por água e alimentos (PELCZAR, 1996). Neste trabalho estaremos interessados nas bactérias presentes freqüentemente nas águas para consumo humano, e por isto seu estudo será mais aprofundado.

As bactérias são estruturalmente distintas, visto seus componentes químicos constituintes da parede celular, evidenciando a camada de peptídeoglicano (complexa rede entrelaçada que envolve a célula, composta por uma única macromolécula). São basicamente classificadas em Gram-positivas e Gram-negativas. As Gram-positivas são bactérias constituídas por uma camada espessa e rígida de peptídeoglicano, o que as tornam mais sensíveis aos agentes antimicrobianos, enquanto que as gram-negativas apresentam uma camada externa complexa constituída de lipossacarídeos, lipoproteínas e fosfolipídeos. Em sua estrutura há um espaço denominado periplásmico, localizado entre a camada de peptídeoglicano e a membrana citoplasmática, onde decorre a produção de certas enzimas, que conferem maior resistência à bactéria (TORTORA, 2000).

Os microrganismos patogênicos são classicamente agrupados em vírus, bactérias, fungos, protozoários. Para cada grupo determinam-se famílias, gêneros, e espécies, que identificam os agentes causadores de doenças, denominados agentes etiológicos. Assim,



uma bactéria do gênero *Vibrio*, espécie *V. cholerae*, é causadora da cólera, um protozoário do gênero *Giardia*, espécie *G. lamblia*, provoca a giardíase, etc.

Entretanto, para efeito de prevenção e controle de doenças, particularmente aquelas relacionadas com a água, uma outra classificação se mostra útil. Trata-se da classificação que enfoca as vias de transmissão e o ciclo do agente, também conhecida como classificação ambiental das infecções relacionadas com a água, proposta por Cairncross e Feachem em 1990. Nesta, os microorganismos são divididos em grupos, seguindo o critério acima citado (SHIBATA, 2003).

No primeiro grupo figuram as diarreias e as desinterias, cujos agentes etiológicos podem ser bactérias, como o *V. cholerae* no caso da cólera ou protozoários, como a *Giardia lamblia*, no caso da giardíase.

O que agrupa estas informações é o fato de tais microorganismos encontrarem-se na água, sendo sua ingestão fator importante para a instalação da doença e, portanto, a desinfecção da água é uma ação importante na prevenção destas infecções pois melhoram a qualidade da água.

No Grupo II, por outro lado, aparecem infecções que se manifestam quando há carência de água, visto que sua falta ou escassez impede o desenvolvimento de práticas de higiene efetivas. Neste caso, a medida de prevenção passa por facilitar ou aumentar o acesso à água, isto é, aumentar a quantidade de água.

A esquistossomose é um exemplo clássico do Grupo III, quando a infecção se instala mediante o contato do homem com os agentes existentes na água, sem haver, necessariamente, sua ingestão. As medidas de prevenção neste caso devem envolver um conhecimento maior do cotidiano da população, inclusive aspectos ligados às atividades produtivas (agricultura em áreas alagadas, pesca, garimpo), de modo a avaliar a vulnerabilidade do grupo frente ao risco de contrair a doença.

Finalmente, a dengue, a malária e a filariose, são infecções do Grupo IV, cujos agentes etiológicos (vírus, protozoário e nematóide, respectivamente) entram em contato com o homem através de mosquitos que se procriam na água. Nestes casos, a água oferece as mais apropriadas condições para a proliferação do vetor, sendo a medida de prevenção

mais adequada o reconhecimento e eliminação dos "habitats" que servem de criadouro, já que os aspectos como qualidade e quantidade da água não são relevantes.

## **2.2 - A Água para Consumo Humano**

São inúmeras as impurezas que se apresentam nas águas naturais, várias delas inócuas, poucas desejáveis e algumas extremamente perigosas. Entre as impurezas nocivas encontram-se vírus, bactérias, parasitas, substâncias tóxicas e, até mesmo, elementos radioativos. No presente trabalho, o interesse principal é pelos microorganismos, especificamente as bactérias, que sejam possíveis contaminantes da água.

Segundo a OMS (Organização Mundial de Saúde), cerca de 80% de todas as doenças que se alastram nos países em desenvolvimento são provenientes da água de má qualidade.

A água que abastece uma cidade, se não for tratada, pode tornar-se um importante veículo de transmissão de doenças. O controle da qualidade é uma medida que visa principalmente garantir a saúde da população e deve ser exercida nos meios urbanos e rurais (SANZ, 2003). As principais doenças transmitidas diretamente da água, com seus sintomas e agentes causadores, estão apresentadas na Tabela 4.

Outros males causados por ingestão de água contaminada são: Poliometrite, Ascaridíase, Febre paratífóide, Febre tifóide, Doenças respiratórias, Esquistossomose, Perturbações gastrointestinais, Infecções dos olhos ouvidos, gargantas, nariz, Fluorose, Saturnismo, Dengue, Malária, Leptospirose, Febre amarela, Bócio.

Os sistemas de abastecimento e tratamento de água são responsáveis por garantir a coleta de água e sua boa qualidade, desde o reservatório ou fonte (manancial), até nossas

torneiras. Mas todo processo ou operação, na prática, pode apresentar defeitos, eles também ocorrem nos sistemas de tratamento de água.

Tabela 4- Principais doenças transmitidas diretamente pela água.

Doença	Agente Causador	Sintomas
<b>Cólera</b>	Víbrio cholera	Diarréia abundante, vômitos ocasionais, rápida desidratação, acidose, câimbras musculares e colapso respiratório
<b>Amebíase</b>	Entamoeba histolytica	Disenteria aguda, com febre, calafrios e diarréia sanguinolenta
<b>Gastro-enterite viral</b>	Rota vírus	Diarréia, vômitos, levando à desidratação grave
<b>Hepatite</b>	Vírus de hepatite a	Febre, mal-estar geral, falta de apetite, icterícia
<b>Desintéria bacilar</b>	Bactéria shigella	Fezes com sangue e pus, vômitos e cólicas

Os mananciais são as fontes de água. Podem ser uma nascente, uma bica, um riacho ou toda uma bacia hidrográfica. Pode ser superficiais ou subterrâneos, como por exemplo, o aquífero guarani. As áreas que envolvem os mananciais são chamadas Áreas de Proteção de Mananciais (SHIBATA, 2003). Essas áreas são protegidas por lei e não podem ser desmatadas, têm restrições de ocupação e não podem ser poluídas. No entanto, a realidade urbana de muitos países não facilita a implementação e fiscalização dessas leis. O abastecimento de água para a maior parte da população brasileira depende da preservação de mananciais protegidos pelas florestas. Nas regiões tropicais e subtropicais, a preservação de mananciais e rios está diretamente relacionada com a preservação das florestas. É através de processos florestais, envolvendo fauna e flora, que a água da chuva abastece os aquíferos e o subsolo; a mata ciliar (vegetação à beira de rios, lagoas e nascentes) protege os corpos d'água do assoreamento (ao evitar os deslizamentos de terra); a fauna, por sua vez, é responsável, entre outras coisas, pela propagação das sementes e pela perpetuação das florestas. Existe um equilíbrio intrincado pelo qual a mãe natureza

garante a continuação da vida no planeta, ameaçada pela interferência imprevidente ou predatória do homem.

Dizemos que um sistema é deficiente, quando a água distribuída é de má qualidade, onde se entende por água de má qualidade a que, tendo origem em manancial poluído, não foi tratada ou recebeu tratamento inadequado ou mal operado. Também deve ser considerada de má qualidade, a água que ficou exposta ao perigo de poluição em qualquer parte do sistema de abastecimento.

A poluição da água que se processa no próprio sistema de abastecimento ocorre geralmente nos reservatórios de distribuição desprovidos de cobertura, ou mesmo providos de telhado, os quais são comuns no interior do Brasil. Outras vezes a poluição decorre da presença de coletor de esgotos nas proximidades das tubulações de água, cujas juntas, entre os tubos, geralmente não são estanques.

Tudo isto mostra a necessidade da utilização dos filtros de tratamento de água residenciais, como um aumento significativo da confiança ou segurança da água que se está bebendo.

O Ministério da Saúde é quem estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, e seu padrão de potabilidade.

### **2.3 - Exames Bacteriológicos da Água**

O papel da água na transmissão de determinadas doenças infecciosas é fato bastante conhecido. Portanto, uma avaliação de potabilidade da água deve passar, necessariamente, pelo parâmetro bacteriológico. A análise bacteriológica da água tem por finalidade verificar sua qualidade sanitária e quando feita isoladamente, não garante sua potabilidade. A classificação precisa da qualidade de uma água só é válida quando os exames físicos-químicos são interpretados com os dados das características bacteriológicas.

Apesar de conhecer bem cada um dos microorganismos responsáveis pelas doenças infecto-parasitárias, sua identificação e quantificação em águas de abastecimento são

impraticáveis. Além das técnicas laboratoriais serem trabalhosas, estes microorganismos patogênicos, quando presentes em águas de abastecimento, ocorrem em número reduzido, sendo necessário pesquisar grandes volumes de água (PELCZAR, 1996).

Essas dificuldades foram solucionadas com a descoberta de microorganismos indicadores. Isto é possível porque, no caso das doenças citadas no Grupo I, que são as do nosso interesse por serem as únicas a necessitarem de medidas de desinfecção, os microorganismos patogênicos são eliminados pelas fezes do indivíduo doente. Como o intestino humano é habitado por vários outros microorganismos não patogênicos e que existem em maior número, decidiu-se pesquisar a presença destes em águas de abastecimento.

Entre os vários gêneros e espécies de microorganismos não patogênicos presentes no intestino humano, aqueles conhecidos como Grupo Coliforme, passaram a ser denominados indicadores da presença de microorganismos patogênicos em águas de abastecimento. As principais razões desta escolha são as seguintes:

- A) Aparecerem em grande quantidade nas fezes humanas. Cada indivíduo pode eliminar até 100 bilhões deles num único dia. Graças a isto, a possibilidade de serem encontrados na água é muito grande.
- B) São encontrados apenas nas fezes de animais de sangue quente ou homeotermos, classe que inclui o homem e todos os mamíferos. Essa característica é importante pois uma vez identificada sua presença, pode-se afirmar que a água teve contato com excretas destes animais.

Do ponto de vista da resistência às condições ambientais (temperatura e outros agentes desinfetantes), são muito semelhantes aos microorganismos patogênicos intestinais. Trata-se de característica importante pois se fossem mais suscetíveis (sobrevivessem menos tempo que os patogênicos), não poderiam ser identificados e, portanto, não poderiam ser indicadores. Se fossem menos suscetíveis (sobrevivessem por mais tempo), poderiam aparecer em águas já livres de patogênicos.

- C) Sua identificação, do ponto de vista laboratorial, requer técnicas simples e econômicas, ao contrário daquelas necessárias à identificação dos microorganismos patogênicos.

### **2.3.1 - Identificação e Quantificação de Microorganismos: A contagem Padrão em Placas**

Um dos métodos utilizados para análises microbiológicas é a Contagem Padrão em Placas (CPP). Este é um método de medida quantitativa direta de bactérias aeróbias e anaeróbias facultativas viáveis presentes nas amostras, capazes de crescer no meio de cultura selecionado (STANDARD METHODS, 1960).

O princípio do método se baseia na teoria de que cada colônia que se desenvolver no meio de cultura é originária de uma única célula bacteriana, ou seja, cada bactéria presente na amostra se multiplicará, dando origem a uma colônia visível e isolada.

O número e os tipos de bactérias que se desenvolvem são influenciadas pelo tempo, temperatura de incubação, pH do meio, o nível de oxigênio, a presença de nutrientes específicos no meio de crescimento, competição entre células por nutrientes, predação, entre outros fatores.

Além disto, existem bactérias que possuem arranjo de células como é o caso de cocos (diplococos, tetracocos, estreptococos, estafilococos e sarcinas) e bacilos (paliçada, roseta e cadeia).

A relação correta é feita entre o número de colônias e o número de unidades formadoras de colônias (UFC), que pode ser tanto células individuais como agrupamentos característicos de certos microorganismos.

A contagem padrão em placas tem sido usada como indicador da qualidade higiênica de águas e alimentos, fornecendo idéia também sobre o tempo útil de conservação destes últimos. A precisão do método pode ser limitada pela incapacidade de alguns microorganismos formarem colônias visíveis no meio e condições utilizadas, como também

pela presença de substâncias inibidoras produzidas por microorganismos durante o crescimento no meio de cultura.

A contagem padrão em placas pode ser realizada por duas técnicas: plaqueamento em profundidade (Pour Plate) e plaqueamento em superfície (Spread). Normalmente se utiliza pour plate, devido à facilidade, mas em casos de organismos muito estressados é mais recomendada a técnica de spread.

No nosso caso utilizaremos a técnica Pour Plate, no qual a amostra e o meio de cultura fundido, são colocados na placa de Petri estéril e homogeneizados com movimentos em forma de 8 (oito). Para detalhes do procedimento da técnica de Pour Plate ver “Apêndice 1”.

#### **2.4 - A Atuação do Vidro Trocado Ionicamente sobre as Bactérias**

Como já foi citado anteriormente, o fenômeno de corrosão vítrea será o responsável pela difusão dos íons  $\text{Ag}^+$  do vidro (que foram substituídos pelos íons  $\text{Na}^+$ ) para a água, quando esta entrar em contato com as PVTI (pelotas de vidro submetidas ao processo de troca iônica) ao passar pelo cartucho do filtro.

Quando determinados íons, como os de prata por exemplo, estão presentes em uma determinada substância líquida, a tendência é que tais íons se difundam pela mesma, até atingir um equilíbrio químico (mesma concentração de tais íons em todos os pontos do sistema). Quando em tal substância (que pode ser a água, por exemplo) existir certas moléculas ou microorganismos, determinados íons tendem a “atacar” estes elementos, no intuito de obterem a estabilidade que não possuem por estarem na forma iônica. É isto que deve ocorrer quando íons prata forem colocados em determinada porção de água contendo bactérias.

Virtualmente todos os metais, essenciais ou não, exibem propriedades tóxicas aos microorganismos acima de certa concentração. Os principais mecanismos de toxicidade

ocorrem devido à forte habilidade de coordenação nas ligações químicas. A multiplicidade e variedade das ligações encontradas nos microorganismos tornam possível que esses sofram influência dos metais pesados em muitas etapas durante o crescimento. Os efeitos tóxicos incluem o bloqueio dos grupos funcionais de importantes moléculas, como enzimas, polinucleotídeos, sistemas de transportes para nutrientes, troca ou deslocamento de íons essenciais e rompimento da integridade das membranas da célula e das organelas (ANGIOLLETO, 2003). Assim, quando a prata iônica for liberada das pelotas de vidro para a água, a tendência é que tais íons ataquem as bactérias eventualmente presentes na água, causando sua destruição por um dos mecanismos acima citados.

Na Figura 17, pode ser observado um diagrama que representa a relação entre os microrganismos e os íons metálicos essenciais e não-essenciais.

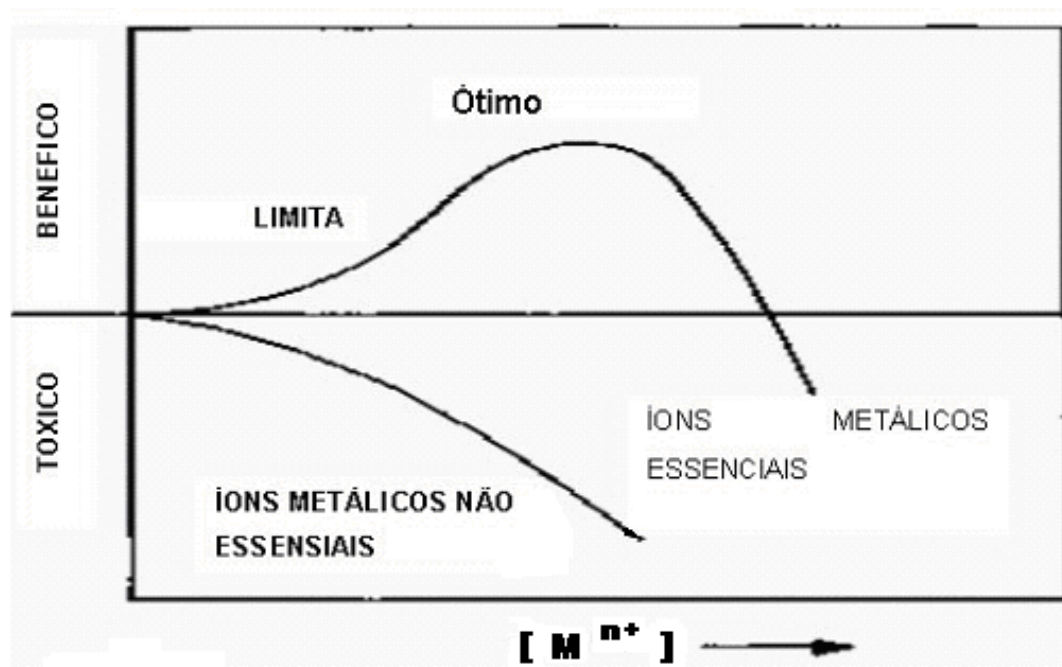


Figura 17- Representação diagramática da relação entre a concentração de íons metálicos essenciais e não-essenciais e o efeito microbiológico (ANGIOLLETO, 2003).

Observa-se que existe uma concentração ótima para os íons essenciais. Acima dessa concentração, os metais passam a exercer um efeito danoso sobre os microrganismos. A



presença de íons metálicos não-essenciais normalmente é prejudicial em qualquer quantidade. As faixas de concentração e os padrões de resposta irão depender do metal envolvido, do organismo e dos fatores ambientais. Os efeitos microbiológicos podem incluir, por exemplo, índice de crescimento, reprodução, diferenciação e metabolismo (MORGAN, 1991). Em termos gerais, os microrganismos em contato com os metais têm o seu crescimento controlado e acontece uma seleção, em que alguns microrganismos são resistentes. Os mecanismos que as células empregam no intuito de neutralizar o efeito tóxico dos metais são diversos e podem ser citados os seguintes: precipitação extra-celular, complexação e cristalização, transformações que incluem oxidação, redução, metilação e dealquilação, biosorção nas paredes das células, impermeabilidade, decréscimo no transporte, efluxo e compartimentação celular (ANGIOLLETO, 2003).

Substâncias que matam os microrganismos ou previnem o seu crescimento são chamados de agentes antimicrobianos. Mais especificamente, são agentes antibacterianos, antivirais, antifúngicos e antiprotozoários, dependendo do microrganismo afetado (TORTORA, 2000).

Os agentes antimicrobianos que matam os microrganismos são agentes microbicidas. A destruição de todos os microrganismos presentes em um material, incluindo esporos, é denominado esterilização. Agentes que apenas inibem o crescimento dos microrganismos são chamados de agentes microbiostáticos.

O critério de morte de um microrganismo é definido como perda da capacidade de reproduzir-se. Para a avaliação da eficiência de um agente microbicida, uma amostra do material tratado é cultivada para determinar o número de sobreviventes, isto é, aqueles que podem crescer e multiplicar-se. Isto porque já é bem conhecida a capacidade dos microrganismos (como a *E. coli*, que utilizaremos neste estudo) se reproduzirem quando em determinadas condições ótimas (temperatura, nutrientes). Estudos sobre determinados agentes microbianos afirmam que os microrganismos são mortos por contato, porém, é errôneo concluir-se que todos os microrganismos são mortos instantaneamente. Eles morrem em uma relação constante em um dado período de tempo. Esse padrão característico de morte é denominado morte exponencial. Lin, em 1997, observou que a inativação dos organismos segue a taxa de declínio expressa pela seguinte equação:

$$-(dN/dt) = k * N / [(1 + a.x.(C.t))] \quad (1)$$

em que  $N$  é a concentração de organismos viáveis em um tempo  $t$ , e ( $N = N_0$  quando  $t = t_0$ ),  $C$  é a concentração do desinfetante que permanece constante contra o tempo,  $k$  é uma taxa de primeira ordem do decaimento no tempo zero,  $a$  é o coeficiente da taxa, e  $t$  é o tempo de contato.

Outra maneira bastante utilizada para classificar-se a atuação de agentes antimicrobianos está representada na Figura 18.

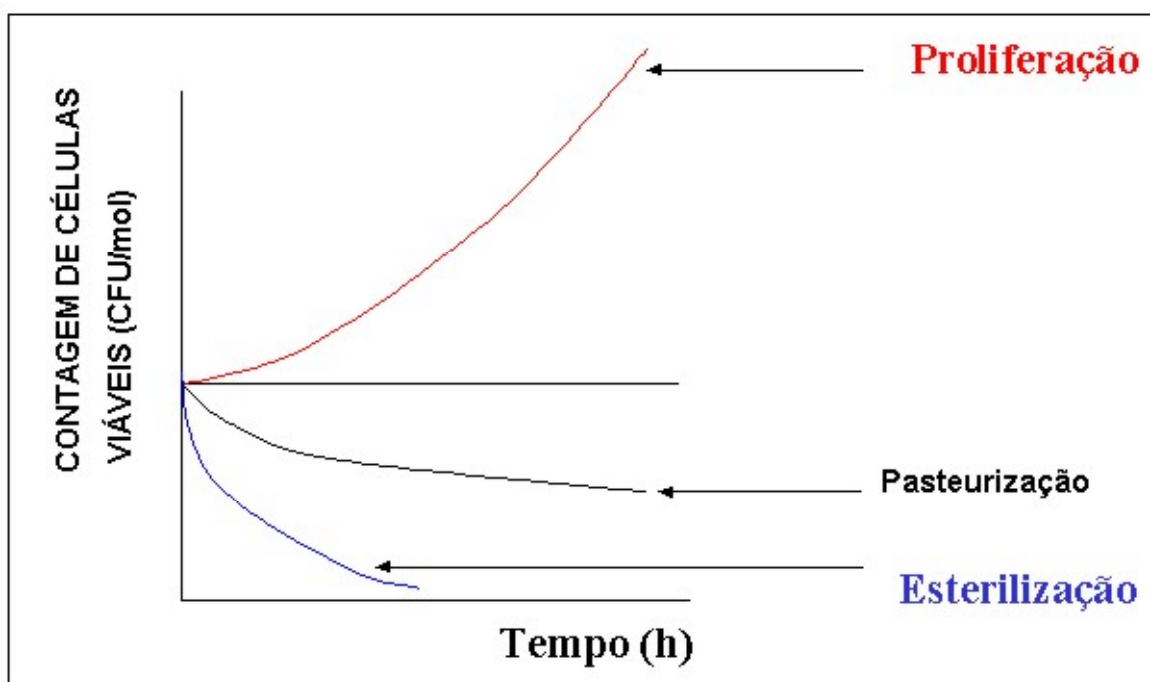


Figura 18- Representação diagramática da atuação de um agente antimicrobiano versus o tempo (ANGIOLLETO, 2003).

Por esta figura pode ser observado que a contagem das CFU versus o tempo indica que a atuação do agente sobre o microrganismo pode levar à esterilização, à pasteurização, ou ainda, apresenta resultado ineficiente e os microrganismos acabam proliferando-se.

## **PARTE II – MATERIAIS E MÉTODOS**

### **1 - Preparação de recipientes cerâmicos para a fusão do vidro ou frita**

Tendo em vista as condições de trabalho (forno, espaço físico), não era possível retirar o cadinho do forno a altas temperaturas para vaziar o fundido em um recipiente com água, por exemplo. Por isto, foi usada uma técnica já conhecida e utilizada pelos estudantes do Colégio Maximilliano Gaidzinsk – CMG, local onde as fusões foram feitas, para a produção das fritas. Contávamos com um forno cilíndrico a gás, com uma abertura na base do mesmo. Os cadinhos deveriam ser feitos também com um furo em sua base. Tal furo seria tampado com um suporte de alumina cilíndrico e maciço, que passava pelo orifício inferior do forno e apoiava embaixo do cadinho, até que o fundido adquirisse a viscosidade e homogeneidade desejada. Então o suporte ou haste seria retirado e o fundido vazaria em um recipiente com água previamente preparado.

Os cadinhos foram fabricados pelo processo de colagem, com uma mistura de zircônia, alumina, caulim (para não decantar a massa) e água, denominados de ZAS, na seguinte formulação:

74 % - Zircônia

21 % - Alumina

5 % - Caulim.

As matérias-primas foram moídas em moinho de bolas por 2 horas (Figura 19), e posteriormente a massa era deixada em repouso para eliminação das bolhas de ar. Posteriormente enchia-se completamente o molde de gesso (Figura 20) com a massa e o nível era mantido constante, acrescentando-se massa, até que uma camada considerável de

colado fosse formada (Figura 21). Então, retirava-se o excesso, e tal sistema era deixado em repouso até que o colado desgrudasse completamente da parede do molde. Em seguida virava-se o molde e a peça secava lentamente em chapa quente por aproximadamente 24 horas (Figura 22).

Como o material resultante deste processo é muito frágil, e teria que ser transportado até a unidade industrial onde seria sinterizado (queimado), fez-se necessário fazer uma pré-sinterização (ou pré-queima) dos cadinhos, para que adquirissem a resistência mecânica adequada. Nesta pré-queima, os cadinhos crus eram queimados de acordo com a curva de sinterização apresentada na Figura 23.

Após a pré-queima, os cadinhos já podiam ser manuseados com relativa segurança. Nesta etapa, furava-se a base dos cadinhos um objeto metálico pontiagudo, como um estilete. Feito o furo, os mesmos eram transportados para a Unidade de Refratários da Eliane e submetidos ao tratamento térmico apresentado na Figura 24.

## **2 - Formulação e Obtenção do Vidro.**

Como mencionado anteriormente, escolhemos uma formulação, indicada por trabalhos anteriores, que maximizasse a troca iônica com íons de prata e tivesse uma alta taxa de lixiviação de não silicatos quando em contato com meios úmidos (no caso avaliado pelo halo de inibição produzido pelo material, nos testes de difusão em Ágar). Desta maneira, aumentaríamos muito as chances de obtermos um vidro com boas propriedades bactericidas em água.

Para nossos ensaios era necessário fundir uma quantidade considerável de vidro; muito maior do que a maioria dos fornos laboratoriais permite, pois para a realização de um ensaio de eficiência bactericida em um filtro de água por pressão laboratorial, é necessária uma quantidade considerável de material (vidro pelletizado), dado que a flutuação experimental da concentração de bactérias na água é relativamente grande. Portanto teve-se de recorrer a empresas e escolas técnicas, que possuem fornos para fusão de vidros que comportam cadinhos com capacidade de até 1,5 a 2,0 Kg de massa.



Figura 19- Moinho de bolas usado para moagem das matérias-primas para produção de cacinhos ZAS.



Figura 20- Moldes de gesso para colagem de cacinhos.



Figura 21- Camada de cerâmica “colada” pelo processo de colagem.



Figura 22- Cadinho cru secando.

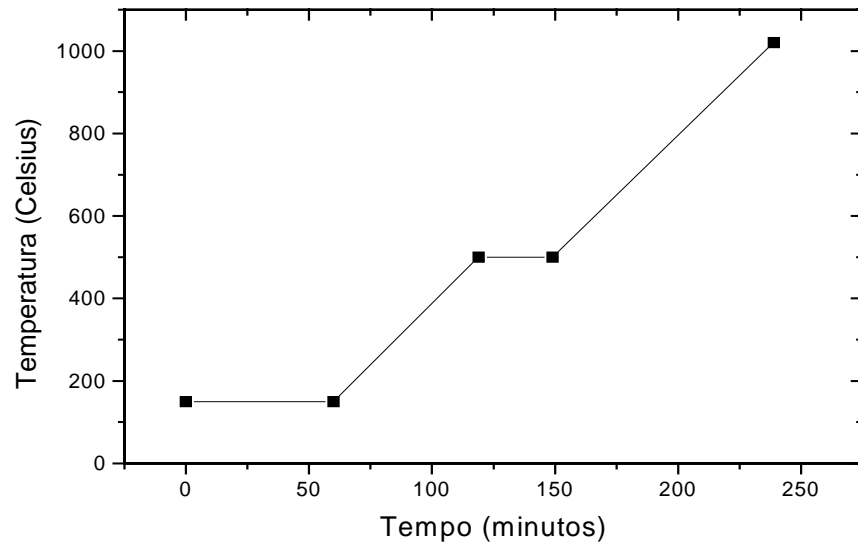


Figura 23- Curva de pré-sinterização dos cadinhos para transporte dos mesmos até a unidade fabril para serem sinterizados.

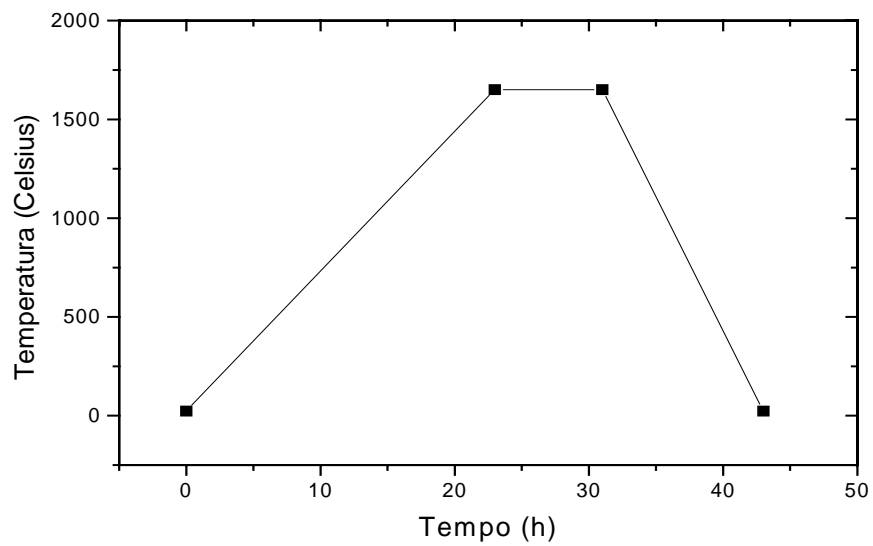


Figura 24- Curva de sinterização dos cadinhos.

Testou-se uma formulação estudada por ANGIOLLETO (2003) anteriormente, cujo poder bactericida já foi comprovado para várias bactérias por estudos de incorporação de corpos do material em um meio de cultura no qual haviam sido semeadas as bactérias, e análise do halo de inibição produzido pelo material (os chamados “Testes de Difusão em Ágar”). A composição do vidro (em percentual em peso de cada óxido) era a seguinte:

72 % de  $\text{SiO}_2$ ,  
20% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
5% de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

A formulação ou percentagem de cada matéria-prima que irá compor a mistura vitrificável, foi calculada multiplicando a percentagem em peso de cada óxido, pelo fator de equivalência da matéria-prima correspondente (NAVARRO, 1991). As matérias-primas foram pesadas, e a sílica e a alumina foram moídas em moinho de bolas, até um tamanho de grão inferior a 200 mesh, para melhorar a homogeneidade do fundido e dificultar a formação de infundidos. Posteriormente, as matérias-primas foram misturadas e moídas em moinho de bolas para a obtenção de um contato íntimo entre as partículas. Na fusão do material era necessário ter um cuidado especial na faixa de temperatura entre 700 e 850 °C, visto que neste intervalo ocorre uma grande liberação de gases do material, devido à decomposição do carbonato de lítio e do nitrato de sódio. Assim é necessário que a taxa de aquecimento neste intervalo de temperatura, seja muito lenta, para permitir que os gases saiam lentamente sem que o material extravase do cadinho, podendo ser perdido todo trabalho e inclusive o material refratário do forno. Após esta fase, chamada calcinação, fundia-se o material a 1450 °C por 2 horas e, posteriormente, destampando-se o furo na base do cadinho, o fundido escorria para um recipiente com água.

As Figuras 25-28, ilustram o processo de fusão realizado. A Figura 25 mostra a parte superior do forno, com um cadinho em seu interior. Na Figura 26, temos a parte inferior do forno, onde pode ser vista a haste de alta alumina tampando o furo do cadinho.

A Figura 27 mostra o fundido escorrendo do cadinho, e sendo fritado na água, e na Figura 28 tem-se o fundido deixado resfriar ao ar livre, sobre uma bandeja metálica.

### **3 - Moagem do Vidro.**

Dois procedimentos foram testados para a produção de um material que pudesse compor um “cartucho filtro”, pelo qual a água seria percolada nos testes de eficiência microbiológica. Em ambos era necessário um tamanho médio de partícula passante em 325 mesh. No primeiro, a troca iônica era feita no pó de vidro que posteriormente era pelletizado; já no segundo procedimento, o pó de vidro era pelletizado e a troca iônica era realizada nas pelotas. Em ambos os processos, quanto menor fosse o tamanho de partícula mais eficiente seria tanto a pelletização como a troca iônica, visto que ambos dependem fortemente da área de superfície do material.

No caso da pelletização, caso tivéssemos um tamanho de partícula muito grande, não conseguiríamos atingir um grau de agregação adequada, em uma temperatura abaixo da de transição vítrea. No caso da troca iônica, quanto menor fosse o tamanho de partícula, maior a quantidade de prata que estaria presente no material vítreo a ser formado posteriormente, visto que na troca iônica são trocados primeiramente os íons da superfície do material.

O material foi moído em moinho de bolas até 85% do mesmo passar em peneira de 500 mesh.

### **4 - Produção de um Material Bactericida para Preenchimento do Cartucho Filtrante**

Como mencionado anteriormente, havia duas possibilidades para a produção de um material para compor o cartucho de um filtro de água microbiológico, e ambas foram pesquisadas:



Procedimento 1- Realização de troca iônica no pó de vidro e posterior pelotização:

Procedendo desta maneira haveria a possibilidade de obtenção de um material com uma durabilidade, no aspecto da eficiência bactericida, muito maior, visto que toda pelota (e não só a superfície, como no segundo caso) estaria composta por prata iônica, e o tempo de vida útil do filtro poderia ser muito maior. Porém, a temperatura de sinterização na pelotização não poderia ultrapassar 430 °C, visto que acima desta temperatura, a prata, antes na forma iônica na rede vítrea, começa a passar para a forma metálica, perdendo muito de sua eficiência bactericida, como indicado por ANGIOLLETO (2003).

Procedimento 2 – Pelotização do Pó de Vidro e Posterior Troca Iônica.

Desta maneira as pelotas poderiam ser sinterizadas a temperaturas superiores a 430 °C, oferecendo a possibilidade de obter uma melhor resistência mecânica à passagem de água no filtro. Porém este procedimento poderia reduzir a eficiência bactericida das pelotas, visto que ao aumentar a temperatura de sinterização diminui-se fortemente a porosidade aberta das mesmas, e assim, diminui-se a difusão da prata para a água. Este problema poderia ser contornado reduzindo-se o tamanho das pelotas, ou utilizando-se alguma outra técnica para aumentar a área superficial das mesmas.



Figura 25- Parte superior do forno, mostrando um cadinho em seu interior.



Figura 26- Parte inferior do forno com haste de alta alumina tapando o furo do cadinho.



Figura 27- Fundido escorrendo do cadinho e sendo frito na água.



Figura 28- Fundido deixado resfriar ao ar livre, Sobre bandeja metálica.

## 5 - Pelotização.

A pelletização do vidro foi realizada utilizando-se o pó de vidro citado no item 3 da parte “MATERIAIS E MÉTODOS”. A conformação das pelotas foi realizada por meio da aglomeração de pós com a ajuda de um ligante de nome “RESICEL V7” (uma resina acrílica fornecida pela empresa LAMBRA de Criciúma). Em um recipiente adequado (bacia, por exemplo), as pelotas eram misturadas com uma quantidade de ligante, e utilizando-se de uma colher, que no processo industrial faz o papel de uma pá raspadora, eram conformadas até o tamanho desejado, por meio de movimentos circulatorios e de corte (Figuras 29 e 30).

Em seguida realizou-se a seleção das mesmas por meio de peneiras, visto que nesta etapa já adquiriam uma considerável resistência mecânica (Figura 31).

Como o objetivo era a fabricação de pelotas com diâmetro entre 0,2 e 1 mm, foi necessário acrescentar uma certa percentagem de água no ligante, para permitir que o tempo de conformação fosse longo o suficiente para produzi-las. Isto por que ao conformarmos as pelotas com a resina sem o acréscimo de água, o tempo de cura da mesma era muito curto, sendo que as pelotas adquiriam formato muito irregular.

Realizada a conformação, as pelotas eram sinterizadas. Para tal, uma base ou “cama” de alumina era depositada em uma bandeja de alumínio, e as pelotas eram distribuídas sob a mesma de maneira a não se sobreporem umas as outras (pois desta maneira elas se grudavam). Caso houvesse uma grande quantidade das mesmas, que não coubesse na base, uma nova camada de alumina era depositada e as pelotas eram colocadas sobre a mesma. A alumina deveria ter uma granulometria bem menor que a da menor pelota desejada, para que fosse possível, posteriormente, separá-las por tamanho de partícula.



Figura 29- Etapa do procedimento de pelotização: conformação das pelotas.



Figura 30- - Pelotas na conformação.



Figura 31- Pelotas não sinterizadas.

A curva de queima ou sinterização das pelotas foi obtida, primeiramente, buscando uma resistência à passagem de água ideal para as mesmas.

Após sinterizadas, as pelotas eram separadas por meio de peneiras, mas como muita alumina ficava ainda aderida às suas paredes, lavava-se as mesmas várias vezes com água, para que a alumina residual, se dissolvendo na água, fosse separada das pelotas.

### **5.1 - Obtenção de Pelotas com Mistura de Ligante e Pó de Madeira.**

Como a difusão da prata para a água depende da área superficial das pelotas, uma das possibilidades de aumentá-la seria usar uma técnica já bastante conhecida na produção de certos materiais porosos (como tijolos de alta alumina porosos), mas, segundo as referências procuradas, nunca utilizada para este fim especificamente. A referida técnica é a incorporação de pó de madeira na peça cerâmica ainda crua, sendo que ao queimá-la (a temperaturas em torno de 650°C ou maiores), o espaço que a madeira ocupa se transforma em poros.

Como na sinterização das pelotas são alcançadas temperaturas de até 650°C, o que deve acontecer é a eliminação da madeira presente nas pelotas, resultando então em uma porosidade aberta muito maior.

Para tal foi utilizado um pó de madeira, moído em um aglutinador (usado para o processamento de polímeros), e selecionado por meio de peneiras. O pó de madeira era acrescentado, em certa percentagem de massa de pó de vidro, à resina RESICEL-V7 e misturado. Após isto, as pelotas eram conformadas da maneira anteriormente citada, sinterizadas, e analisadas por microscopia óptica.

### **6 - Troca Iônica.**

Para a realização da troca iônica, as pelotas eram colocadas em um recipiente juntamente com certa quantidade calculada de  $\text{AgNO}_3$ , mais um veículo (no caso  $\text{NaNO}_3$ ) para permitir uma boa difusão iônica na mistura de sais fundidos que haveria de formar-se. A quantidade de  $\text{AgNO}_3$  necessária foi calculada baseada no trabalho de ANGIOLLETO (2003). Como indicado por muitos autores, a prata iônica do banho de sais, troca de lugar

somente com o sódio da rede vítrea. Como a percentagem de sódio na fritada é 20 % e como nem todo sódio das pelotas é substituído por prata (pois a troca iônica ocorre principalmente nas camadas mais superficiais do material, dependendo da temperatura e tempo em que ocorre, penetrando até aproximadamente 50 microns), usou-se uma quantidade de 2 %, em massa de pelotas, na composição do banho de sais.

Então submetia-se este sistema ao tratamento térmico mostrado na Figura 32.

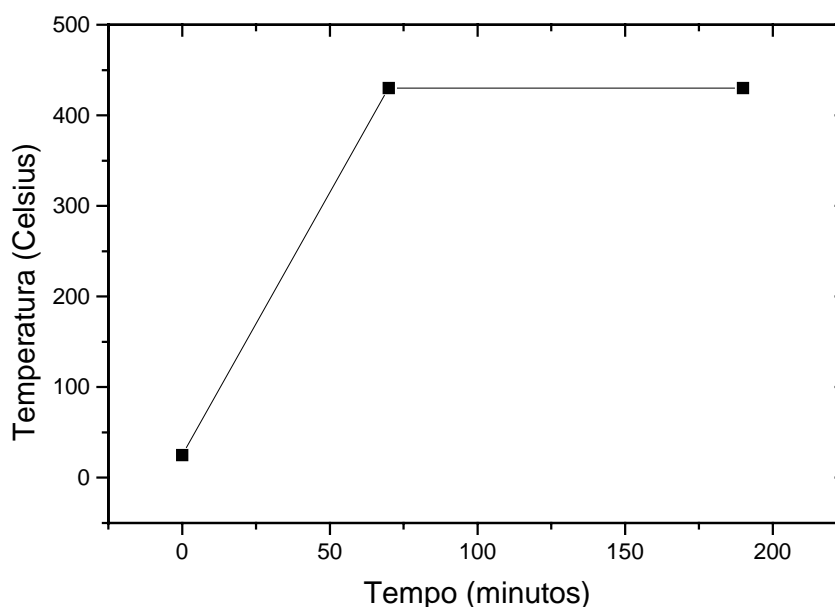


Figura 32- Tratamento térmico para a realização da troca iônica

Após o tratamento térmico, lavavam-se as pelotas com água destilada para eliminar o nitrato de sódio e o nitrato de prata restante aderidos às suas superfícies, e posteriormente também lavadas com aparelho Ultra-Som. É importante o uso da água destilada devido a que o cloro presente na água da rede, caso fosse usada, poderia reagir com a prata formando cloreto de prata, que poderia ficar aderido à estrutura do vidro. Qualquer resíduo de prata

nas pelotas poderia alterar os resultados das experiências de eficiência bactericida das mesmas.

## **7 - Ensaios de Resistência à Perda de Partículas ou Perda de Massa das Pelotas.**

O objetivo deste teste é verificar a eficiência do processo de pelotização quanto à resistência das pelotas quando em contato com a água em movimento e estática. As partículas dos quais as pelotas são compostas devem ter uma sinterização adequada para que não se desprendam ao passar água pelo cartucho em que irão estar contidas. O que se deseja é somente a difusão ou corrosão microscópica dos elementos das pelotas (especialmente a prata iônica) para a água, e não perda de massa macroscópica.

Foram feitos dois testes diferentes com este objetivo. No primeiro, doravante chamado teste de perda de partículas em cartucho, as pelotas eram pesadas, lavadas com água para eliminar algum resíduo aderido à superfície, e colocadas em um sistema filtro por pressão, onde aproximadamente 100 litros de água passavam pelas mesmas com uma vazão de 1,0 ml/s. Após isto, as pelotas eram secas até massa constante, e novamente pesadas para determinar a perda de massa das mesmas. No segundo teste, a partir de agora chamado teste de perda de partículas em moinho giratório, as pelotas eram pesadas, lavadas com água (novamente para eliminar algum resíduo superficial), e colocadas em um moinho giratório com aproximadamente 500ml de água, por 10 minutos. Após isto, as pelotas eram lavadas, secas e pesadas para determinação da perda de massa.

## 8 - Ensaio de Difusão do Material Bactericida das Pelotas em Ágar.

Estes testes foram feitos para avaliação do poder bactericida das pelotas, através da difusão do material bactericida em seu interior (provavelmente a prata), para o Ágar, no qual as bactérias eram semeadas e colocadas para crescimento.

A metodologia usada nestes testes foi desenvolvida por (ANGIOLLETO, 2003), e consistia em preparar um cultivo de bactérias (neste caso foram usadas as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*) e um meio de cultura (Ágar para contagem do número total de bactérias) que era distribuído em placas de Petri. Após a solidificação do meio, o cultivo de bactérias era semeado sob o mesmo com um swab (cotonete); as pelotas de vidro, previamente lavadas com água deionizada e Ultra-Som (para garantir que nenhum resíduo estivesse aderido às suas superfícies), eram colocadas sob o meio pressionando-as levemente contra o mesmo, para que ficassem aderidas sem destruí-lo. Esta compressão sob o meio de cultura é importante para que haja uma área de contato considerável entre as pelotas e o mesmo, visto que quanto maior tal área, maior será a difusão da prata das pelotas para o meio. Então este material era incubado em estufa a 31°C por 24 horas. Dependendo do tamanho das pelotas, algumas vezes era necessário incubar as placas na posição normal (e não invertidas, como se faz comumente para que não precipite água sob o meio de cultura, podendo prejudicar os resultados), pois as maiores caíam do meio quando as placas eram invertidas. Neste caso era necessário secar bem as placas, o que se fazia deixando-as dentro da câmara por determinado tempo com o fogo aceso, para que não restasse nenhuma umidade nas mesmas, podendo pingar sobre o meio e invalidar o teste.



### 9 - Teste de Eficiência Bactericida das PVTI em Filtro da Água por Pressão.

Tais testes foram feitos para comprovar se o material em estudo (PVTI- Pelotas de vidro submetidas ao processo de troca iônica) poderia ser usado como elemento filtrante em filtros de água residenciais microbiológicos. Para tal, foi montado um aparato experimental que consistia de um reservatório de água (onde seria armazenada a água contaminada que iria passar pelo filtro), uma mangueira para levar a água até o cartucho (onde ficariam as PVTI), um cartucho feito com peças de encanamento (de maneira que o material filtrante poderia ser trocado para que pudéssemos testar materiais diferentes), e uma torneira na saída do cartucho para controlar a vazão da água. Resumindo, queríamos simular um filtro de água residencial por pressão. A idéia era contaminar determinada quantidade de água, fazê-la passar pelo filtro com as PVTI, e estudar a redução do número de bactérias na água com este procedimento, em função da vazão da água no cartucho.

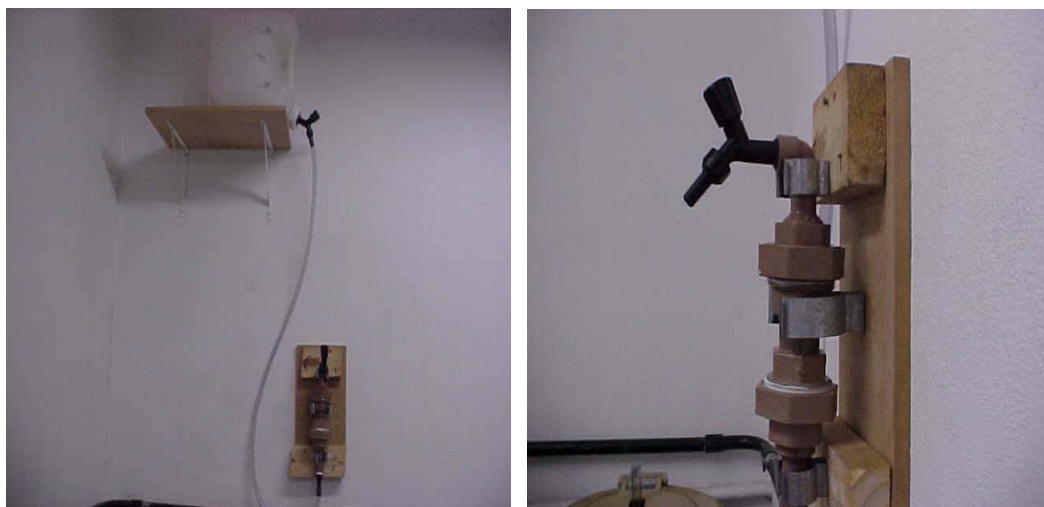


Figura 33- Um dos sistemas hidráulicos ou sistemas filtro por pressão, usado nas experiências

A água que iríamos contaminar para posteriormente passar pelo filtro, doravante chamada água de ensaio, deveria ser deionizada, para garantir a ausência de qualquer íon deletério às bactérias que pudesse afetar os resultados. Também deveria ter seu pH ajustado para 7,0 e temperatura de 23°C, que é o pH da água adequado para consumo humano e a temperatura média da água em nossa região. Isto também é importante visto que a difusão da prata das PVTI para a água depende fortemente do pH e da temperatura da mesma (ADAMS & WALTERS, 1985). Também a turbidez de tal água deveria ser ajustada para menor ou igual a 1 NTU, de acordo com o dado a influência da mesma na desinfecção da água por este procedimento.

A norma da ABNT para filtros de água residenciais por pressão (NBR-14908-Aparelho para melhoria da qualidade da água para uso doméstico-Aparelho por pressão), prescreve várias ações para garantir a qualidade de tais aparelhos. Entre nossos interesses estarão as que dizem respeito à eficiência bacteriológica e a determinação de extraíveis do filtro (substâncias que são liberadas pelo material filtrante para a água), visto que é sabido que a prata, quando ingerida em excesso, pode causar prejuízos à saúde.

No item “Eficiência Bacteriológica”, diz que o aparelho (filtro de água) deve atender aos seguintes critérios: passar pelo mesmo uma água contaminada com a bactéria *Escherichia coli* com uma concentração (em UFC/ml de água) de, no mínimo  $10^5$ , e no máximo  $10^6$ , e tal valor deve sofrer uma redução de 2 logs ao passar pelo filtro de água. Para tal, a norma indica que deve ser preparado um cultivo de *Escherichia coli* em água peptonada tamponada, por no mínimo 18 e no máximo 24 horas incubado a 35°C, que será inoculado na água de ensaio, previamente preparada. A água de ensaio com o cultivo de *Escherichia coli* inoculado será chamada de “água de desafio”, e, segundo a NBR-14908, deve ter uma concentração de *Escherichia coli* de no mínimo  $10^5$ , e no máximo  $10^6$  *E.coli*/ml, como já dito anteriormente. Isto porque a ingestão de águas com uma concentração acima desta pode trazer danos à saúde, e uma concentração acima desta é muito difícil encontrar na água que chega às nossas casas. Para a preparação do cultivo de

*Escherichia coli* foi utilizada uma cepa padrão de *Escherichia coli* (ATCC 25922) produzida pela empresa NEWPROV.

Uma das etapas importantes deste trabalho foi a de conhecer o microorganismo alvo. Além do estudo de referências, foi feito um estudo do seu crescimento ou reprodução, nas fases importantes para nossos fins; a chamada Curva de Crescimento de Bactérias. Uma maneira de se fazer isto é relacionar o número de bactérias no cultivo, com o tempo de incubação e a turbidez do meio, utilizando-se para as medidas de turbidez um turbidímetro, que fornece instantaneamente e com relativa facilidade, um padrão de turbidez para amostras de água pura ou impura. As medidas de turbidez associadas às do número de bactérias são um auxílio a mais para nosso estudo, como indicador do crescimento ou existência de bactérias em determinado cultivo.

### **9.1 - Curva de Crescimento de Bactérias**

Para a realização de tais curvas, deve-se fazer um número de cultivos que depende do tempo de crescimento que por sua vez, depende dos objetivos a serem alcançados. Isto porque para cada medida de turbidez e contagem do número de bactérias que é realizada, tanto altera a temperatura de cultivo (influenciando no crescimento), como uma parte dele é inutilizada, não podendo ser reaproveitada (os ensaios de turbidez exigiam quantidades consideráveis de amostra para serem realizados). Como o interesse era trabalhar em altas quantidades de *E.coli* para contaminarmos a água, poderíamos, baseados em referências, fazer as medidas a partir da 14<sup>a</sup> hora, de 2 em 2 horas, até a 24<sup>a</sup> hora. Portanto foram feitos 8 erlenmeyer, cada um contendo 99 ml de água peptonada. Um destes foi usado para a medida de turbidez do nosso meio de cultura (água peptonada), que seria o “branco”, e no restante foi inoculado 1 ml de cepa padrão de *E.coli* ATCC 25922, previamente preparada. Para as medidas de turbidez foi utilizado um turbidímetro da marca HACH, modelo 2100P. Um dos erlenmeyer no qual havia sido inoculada a cepa, usou-se para uma medida inicial de contagem de *E.coli* e turbidez, para comparar-se com o “branco”. Os outros 6 erlenmeyer foram incubados em estufa a 35 °C. Para os ensaios de contagem do número

total de *E.coli* em placa de petri foi utilizado o meio Ágar VRBD (Violet Red Bile Glucose Ágar), que é base para detecção e enumeração de Enterobactérias.

Foram realizados ensaios de turbidez e contagem do número total de bactérias em placa na 14, 16, 18, 20, 22 e 24<sup>a</sup> hora, utilizando em cada um deles, um dos erlenmeyer incubados.

## 9.2 - Procedimentos para Realização dos Ensaios.

Depois de preparada a água de desafio esta deve ser armazenada em recipiente estéril, e todos os elementos do sistema filtro (mangueiras, cartucho, torneira, etc) devem estar limpos e ausentes de bactérias que possam crescer no meio de cultura que será utilizado nas análises (no nosso caso o VRBD), ou qualquer outra fonte de bactérias que possa influenciar nos testes.

Uma amostra da água de desafio deve ser coletada (segundo os procedimentos padrões de coleta de amostras de água) antes de passar pelo filtro, para obter-se a concentração de *E.coli* na mesma. A norma NBR-14908, indica que deve-se passar pelo filtro, antes de coletar a primeira amostra, 1 litro de água mais um volume de água equivalente ao volume do filtro. No nosso caso foram feitos testes com 2 filtros diferentes (de volumes diferentes), um de 96,0 ml e outro de 15,3 ml, e então deveríamos passar pelo filtro, antes de coletar a amostra, respectivamente 1096 ml e 1015 ml. O segundo filtro foi feito devido a que o primeiro se tornou inviável para a realização dos testes que eram necessários, dados a quantidade de PVTI que eram necessárias para a realização dos mesmos. Depois de montado o sistema filtro, com as pelotas previamente lavadas com água deionizada, ajustava-se a vazão e passava-se pelo filtro a quantidade correta de água, de acordo com o acima citado. Após isto, uma amostra da água que passou pelo filtro era coletada para análise da concentração de *E.coli* na mesma.

É sabido que a prata presente nas amostras de água coletadas (proveniente das PVTI), tem uma ação contínua com relação à destruição de microorganismos (como comprovamos em experiências posteriormente explicadas, e também baseados em referências estudadas). Como nosso objetivo é a aplicação do material em estudo como

elementos para filtros de água residenciais, temos que saber qual a concentração de bactérias logo após a água passar pelo filtro. A maneira de se fazer isto é usar, nos recipientes para coleta, a chamada “substância quelante” (EDTA), que inibe o efeito bactericida de certos metais na água. Foram feitas experiências para comprovar a eficiência da atuação do EDTA como quelante da prata, na destruição da bactéria *Escherichia coli*, visto que nenhuma referência foi encontrada a este respeito.

Foram realizados também “testes em branco”, com pelotas de vidro não submetidas ao processo de troca iônica, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

Montou-se um aparato experimental para simular um filtro de água por gravidade (filtros do tipo “de barro” que podem ser encontrados nas residências), com o objetivo de comparar a eficiência de um filtro deste tipo, com a de um filtro de água por pressão. Este consistia de um reservatório de água, do qual a água se direcionava a uma bureta, que por sua vez, tinha a saída junto a um cartucho de vidro (feito de tubo de ensaio com tampa). Este cartucho tinha a parte superior aberta e na parte inferior possuía uma membrana. No seu interior ficavam as PVTI. A figura 34 ilustra o filtro descrito.

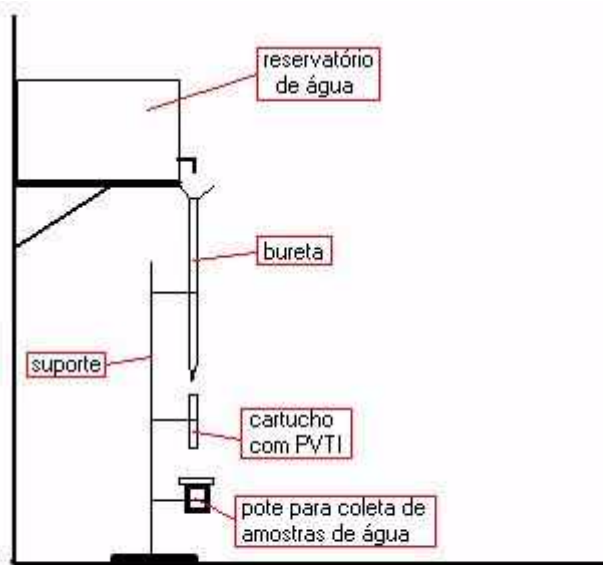


Figura 34- Filtro por gravidade usado nos ensaios

Foram feitos testes seguindo os mesmos procedimentos empregados nos testes no filtro por pressão.

### **10 - Teste de Determinação de Liberação de Prata das PVTI para a Água .**

A prata é dificilmente encontrada na água e, por este motivo, muitos órgãos não estabelecem limites para sua presença na mesma como requisito de qualidade. Mas quando tal elemento é usado na purificação de água (como em filtros de água residenciais), é necessário estabelecer limites de concentração permitidos, de maneira que, ao invés de servir para melhorar a qualidade sanitária da água, acabe se tornando uma fonte de enfermidades ou problemas. A norma da ABNT que estabelece as exigências para filtros de água residenciais por pressão no Brasil, permite uma concentração de prata na água de 0,05 mg/l.

Tendo isto em conta, faremos este teste para comprovarmos se existe liberação de prata das PVTI para a água, e termos uma idéia da taxa no qual ela ocorre.

Eram preparados dois sistemas idênticos, compostos de um recipiente plástico no qual eram colocados certo volume de água deionizada e certa massa de PVTI. Um destes recipientes era aberto após 12 horas, homogeneizado, e uma amostra de água era coletada do mesmo, para análise da concentração de prata pela técnica de absorção atômica. Com o outro sistema fazia-se o mesmo, mas ao invés de coletar a amostra após 12 horas, coletava-se a mesma após 24 horas.

### **11 - Retenção de Prata da Água por Carvão usado em Filtros de Água Comerciais (CARBOTRAT-AP).**

A prata quando ingerida em pequenas quantidades não é prejudicial à saúde, mas quando se deseja usá-la no tratamento de água é necessário ter o cuidado de retirá-la da água antes de ingeri-la, visto que o consumo excessivo da mesma pode acarretar prejuízos ao homem. A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabelece o valor de 0,01 mg/l, para o máximo de prata permitido na água. Os padrões de qualidade da água para consumo humano do Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos (USPHS) e os padrões provisórios EPA recomendam em 0,05 mg/l o limite para a prata. A Organização Mundial da Saúde (1971) não estabelece nenhum limite condenatório para a prata, na água de consumo humano.

A idéia de se usar PVTI para a purificação microbiológica da água deve vir associada com o uso de algum outro elemento filtrante, que retire da água, a prata usada na desinfecção da mesma. A idéia seria fazer uma composição de materiais, de tal maneira a satisfazer as exigências da água para consumo humano.

A possibilidade testada foi o uso de um carvão fornecido pela empresa CARBONÍFERA CRICIÚMA, de nome CARBOTRAT-AP, usado comercialmente para o tratamento de água.

Foi usado um padrão fornecido pela empresa MERCY, para a contaminação da água deionizada com prata. Para o valor inicial de prata na água utilizaram-se os resultados da experiência anterior (item 9). O pH da água deionizada contaminada foi ajustado para 7,0. Uma amostra desta água era coletada, para análise da concentração de prata pela técnica de absorção atômica. A seguir passava-se tal água, por um filtro por pressão (o mesmo usado nas experiências de eficiência microbiológica em água), contendo o carvão acima mencionado, em uma vazão condizente com os resultados obtidos nas experiências bactericidas. Após passar 1,1 l de água pelo filtro (devido ao mesmo motivo que na experiência microbiológica), recolhia-se uma amostra da água para análise da concentração de prata.

## **12 - Testes de Variação do pH da Água em Contato com as PVTI.**

O pH da água em contato estático com as PVTI foi medido para termos uma convicção maior do princípio que rege a corrosão vítrea (há certa contradição na literatura quanto a serem os íons  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$  da água, os responsáveis pelo ataque da rede vítrea). Em um recipiente plástico, colocou-se 125ml de água deionizada e 0,14g de PVTI. Um outro recipiente plástico contendo somente água deionizada foi feito para servir de “branco” ou referência. De tempos em tempos os recipientes eram abertos e o pH da água era medido em ambos os sistemas.



## **PARTE III – RESULTADOS E DISCUSSÃO.**

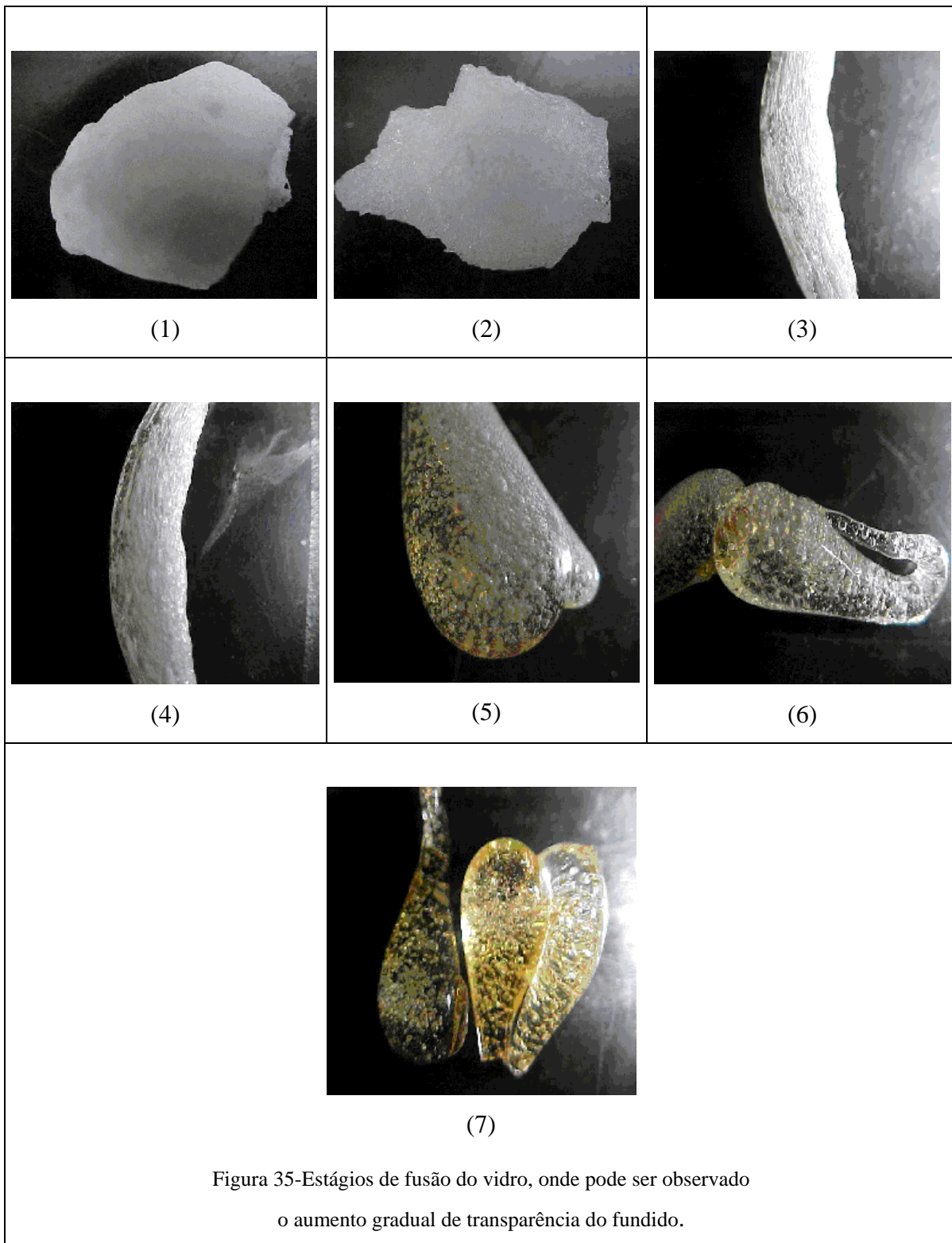
### **1 - Obtenção do Vidro.**

Utilizando-se o processo de produção de vidro citado nos itens 1 e 2 da parte “Materiais e Métodos”, perde-se um pouco com relação à precisão no tratamento térmico, visto que o controle da chama é difícil de ser feito, mas didaticamente é muito mais valioso, visto que além de observar o que está ocorrendo (o que não é possível em um forno elétrico), pode-se coletar amostras do fundido em vários estágios da fusão. Como na figura 35, onde pode ser observado o aumento gradual da transparência do vidro.

### **2- Moagem, Pelotização e Testes de Resistência à Perda de Grãos.**

O vidro obtido foi moído e selecionado por meio de peneiras, até que 15% ficasse retido em 500 mesh. O pó foi pelletizado, como citado na parte “Materiais e Métodos”. As pelotas, dependendo da curva de sinterização, apresentavam coloração levemente escura, devido à eliminação incompleta da resina usada como ligante na pelletização.

As pelotas obtidas apresentavam formato aproximadamente esférico, como pode ser observado na figura 36.



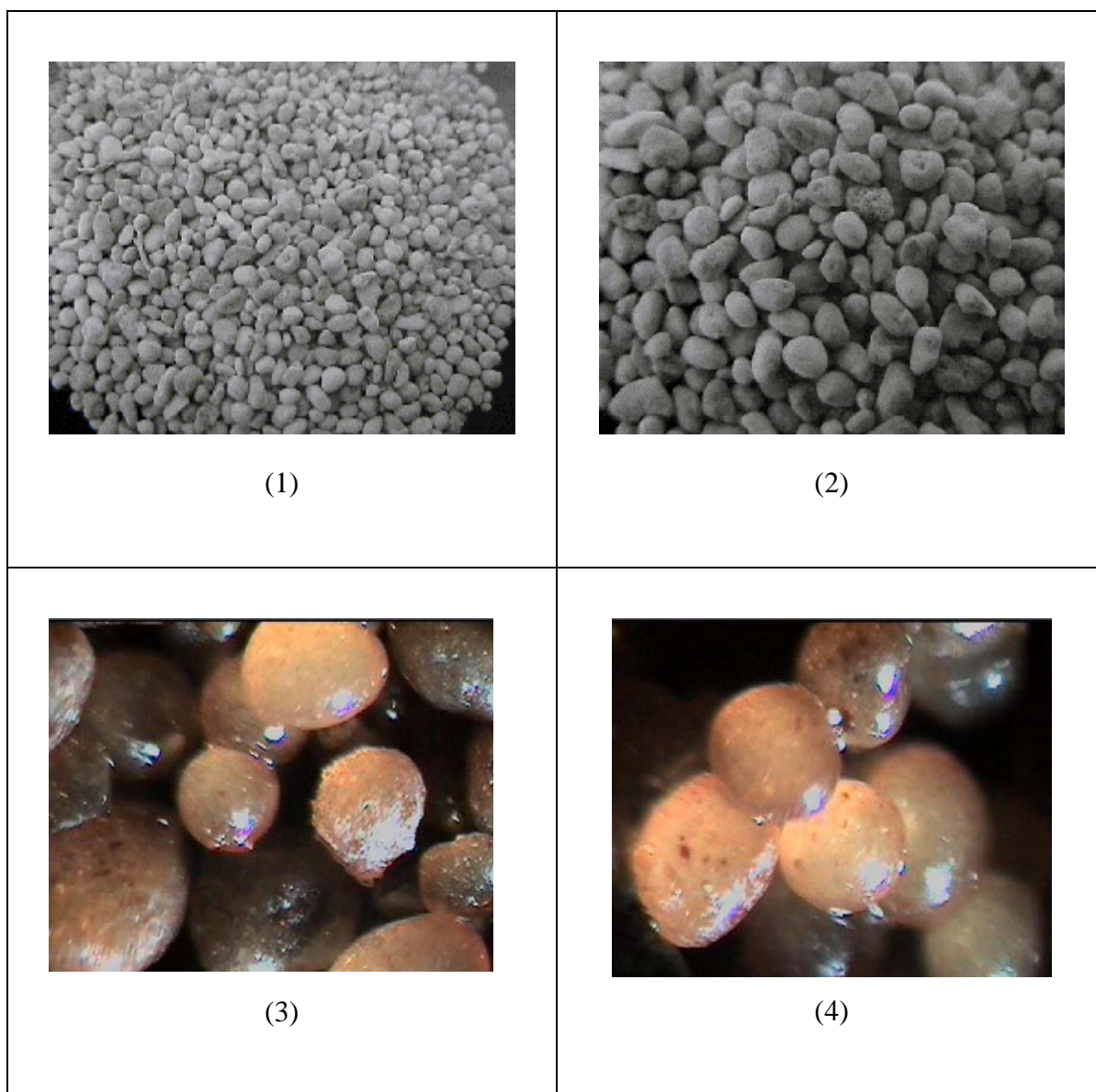


Figura 36- Fotografia dos peletes: (1) 10X; (2) 15X; (3) e (4) 400X.

Foram obtidas pelotas de várias granulometrias, de acordo com o objetivo perseguido. Na obtenção de pelotas menores, a percentagem de água utilizada na produção do ligante deveria ser maior, devido a que, sendo o tempo de conformação maior para este processo, haveria o tempo adequado para não ocorrer a cristalização (solidificação) do ligante.

A distribuição granulométrica das pelotas usadas nas experiências de eficiência bactericida em água em filtro de água por pressão foi a seguinte:

- Passante em 16 e retido em 28 mesh: ----- 10 %.
- Passante em 28 e retido em 32 mesh: ----- 40 %.
- Passante em 32 e retido em 48 mesh: ----- 40 %.
- Passante em 48 e retido em 65 mesh: ----- 10 %.

Uma das características necessárias as pelotas é uma boa resistência à passagem de água, visto que além do problema da rápida perda da eficiência bactericida das mesmas, é indesejável beber uma água contaminada com elementos químicos nocivos à saúde. Daí que as mesmas deveriam ser testadas quanto a sua resistência à passagem de água.

No teste no filtro de água por pressão, a água ficava turva ao passar pelas pelotas feitas com o procedimento 1 (Realização de troca iônica no pó de vidro e posterior pelletização, ver página 57), o que é indício de perda de massa das mesmas (apesar de não ter sido possível mensura-la), e representa uma perda de qualidade da água quando se deseja consumi-la. Tais pelotas também não apresentaram bons resultados nos testes feitos no moinho giratório: após pouco tempo no moinho (aproximadamente 5 minutos), elas já se dissolviam completamente.

Já as pelotas feitas com o procedimento 2 (Pelotização do Pó de Vidro e Posterior Troca Iônica, ver página 59) não apresentaram nenhuma perda de massa em ambos os testes, e nenhum sinal de turbidez na água proveniente de partículas das mesmas.

### 2.1- Análise Microscópica das Pelotas.

As pelotas apresentaram uma coloração amarelada em sua superfície, como pode ser observado ao microscópio ótico.

A Figura 37 mostra as microfotografias das PVTI.

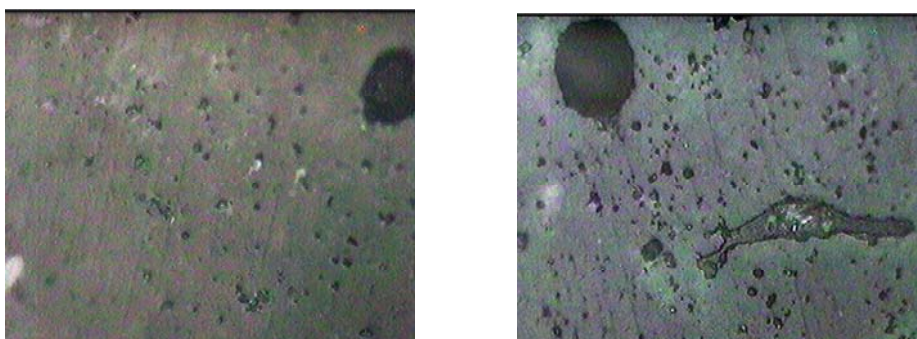


Figura 37- Microfotografia da pelota. (200x)

As pelotas feitas com pó de madeira, incorporado ao ligante em uma quantidade de 8% em massa, apresentaram uma porosidade muito maior, como pode ser visto pela Figura 38.

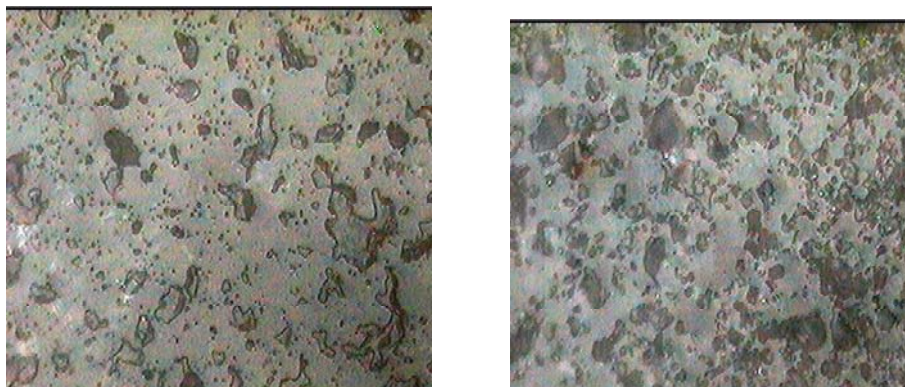


Figura 38- Microfotografia da pelota com pó de madeira. (200X)

### 3- Troca Iônica.

Um indício da incorporação de íons prata na rede vítrea pelo processo de troca iônica, foi a coloração amarelada adquirida pelas pelotas após a realização da mesma. Foram feitos pelotas maiores (aproximadamente 1cm de diâmetro), e realizada a troca iônica nas mesmas, e comprovou-se que a coloração amarelada só se apresentava na superfície das mesmas.

Outro indício do sucesso da troca iônica, foi os resultados dos testes de difusão em Ágar (expostos posteriormente). A existência de um halo de inibição do crescimento de bactérias indica a difusão de material bactericida dos PVTI para o Ágar. Como o único íon bactericida utilizado foi a prata, significa que ela foi incorporada eficazmente na rede vítrea.

### 4- Testes de Difusão em Ágar das PVTI

As pelotas feitos ambos pelos procedimentos 1 e 2, apresentaram significantes halos de inibição nos testes de difusão feitos tanto com a bactéria *Escherichia coli*, quanto com *Staphylococcus aureus*. Isto significa que está ocorrendo difusão do material bactericida das pelotas para o Ágar (meio em questão).

A figura 39 mostra o resultado de testes, com pelotas obtidas pelo procedimento 1, os quais apresentaram uma boa difusão do material bactericida para o Ágar, como pode ser observado pela área do halo de inibição de bactérias formada, em comparação com a área da pelota.



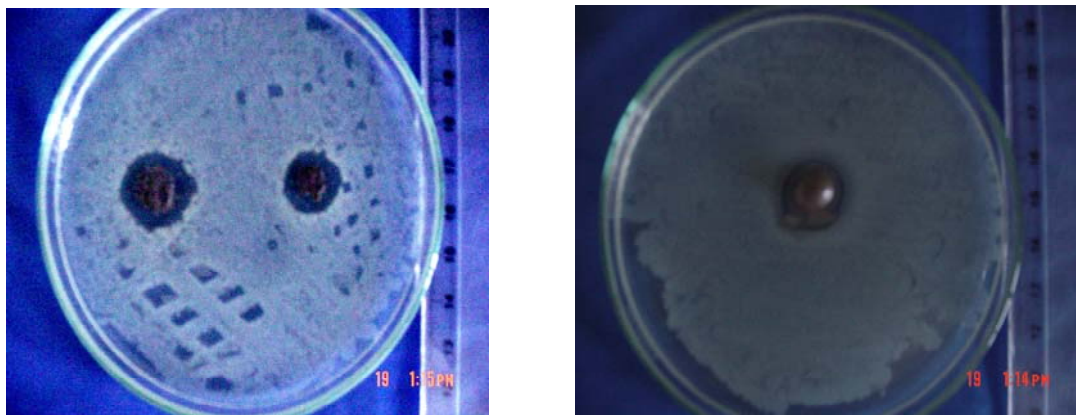


Figura 39- Testes de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 1. O meio de cultura utilizado foi o “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, no qual foi semeada a bactéria *Escherichia coli*.

Nestes casos foi usado o meio de cultura “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, no qual foi semeada a bactéria *Escherichia coli*.

Nos mesmos testes, realizados com a bactéria *Staphylococcus aureus*, as PVTI desenvolveram halos de inibição com significantes raios de alcance, como pode ser observado na figura 40.

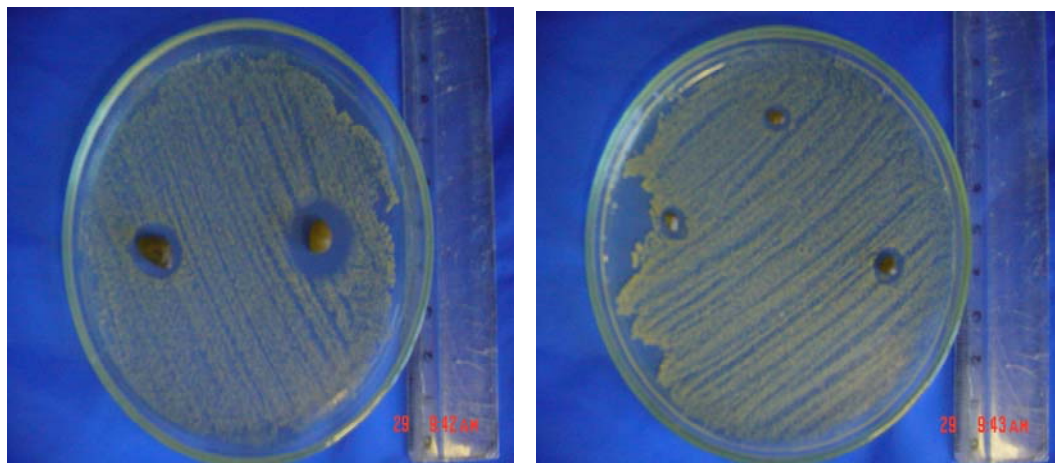


Figura 40- Testes de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 1. O meio de cultura utilizado foi o “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, no qual foi semeada a bactéria *Staphylococcus aureus*.

Na Figura 41 temos outro teste, realizado com pelotas feitas pelo procedimento 2.

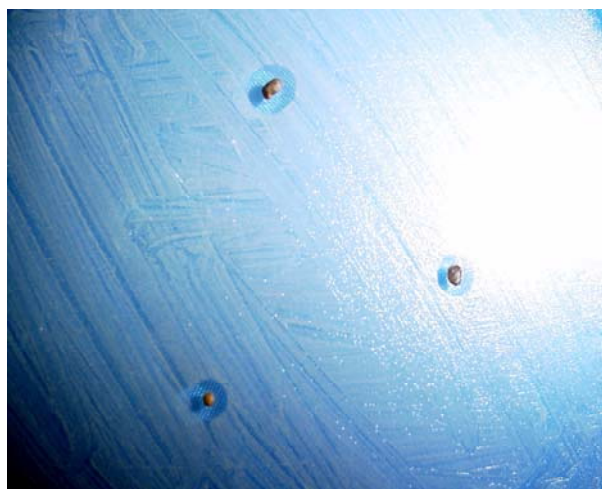


Figura 41- Teste de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 2. O meio de cultura utilizado foi o “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, no qual foi semeada a bactéria *Staphylococcus aureus*.

O meio usado foi o “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, e a bactéria semeada foi a *Staphylococcus aureus*.

Pode-se observar um halo de inibição considerável, com relação ao tamanho da pelota.

O mesmo teste, realizado com a bactéria *Escherichia coli*, também apresentou bons resultados com respeito ao halo de inibição produzido pelas PVTI, como pode ser observado pela Figura 42.





Figura 42- Testes de difusão em Ágar com pelotas feitas pelo procedimento 1. O meio de cultura utilizado foi o “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, no qual foi semeada a bactéria *Escherichia coli*.

Para comprovar que o efeito bactericida das PVTI era realmente devido à incorporação de íons prata nas mesmas pelo processo de troca iônica, foram realizados testes “brancos”, ou seja, foram feitos testes de difusão em Ágar com pelotas que não haviam sido submetidas ao processo de troca iônica (PSTI). Tais testes foram feitos com vidro de janela moído e pelletizado. A figura 43 resume o resultado de tais testes.

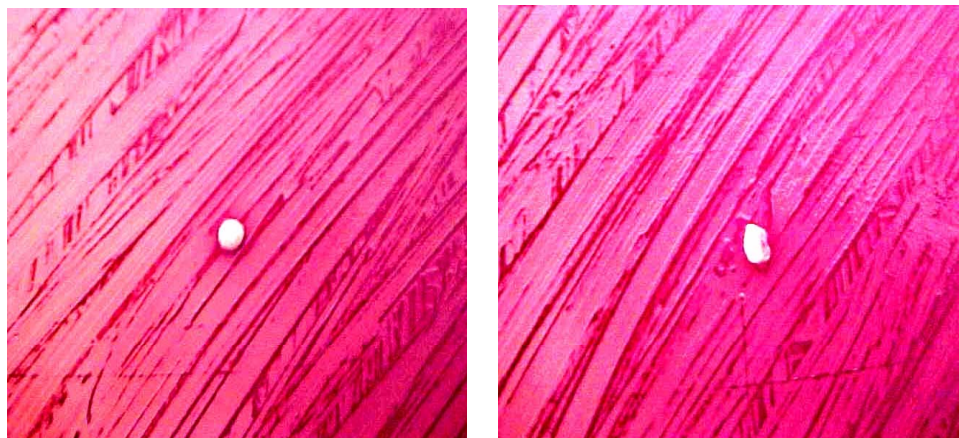


Figura 43- Testes de difusão em Ágar com PSTI. O meio de cultura utilizado foi o “VRBD”, no qual foi semeada a bactéria *Escherichia coli*.

Como pode ser observado, houve crescimento de bactérias inclusive sobre as pelotas, enquanto nos testes com as PVTI há uma região adjacente as mesmas, onde não ocorre o crescimento de bactérias.

Também foram testados PVTI, submetidas a testes de corrosão aquosa estática e dinâmica. A figura 44 mostra o resultado de um destes testes, com PVTI submetidas ao ataque estático da água por uma semana, a temperatura ambiente. O halo de inibição permaneceu inalterável, indicando a durabilidade do efeito bactericida das PVTI.

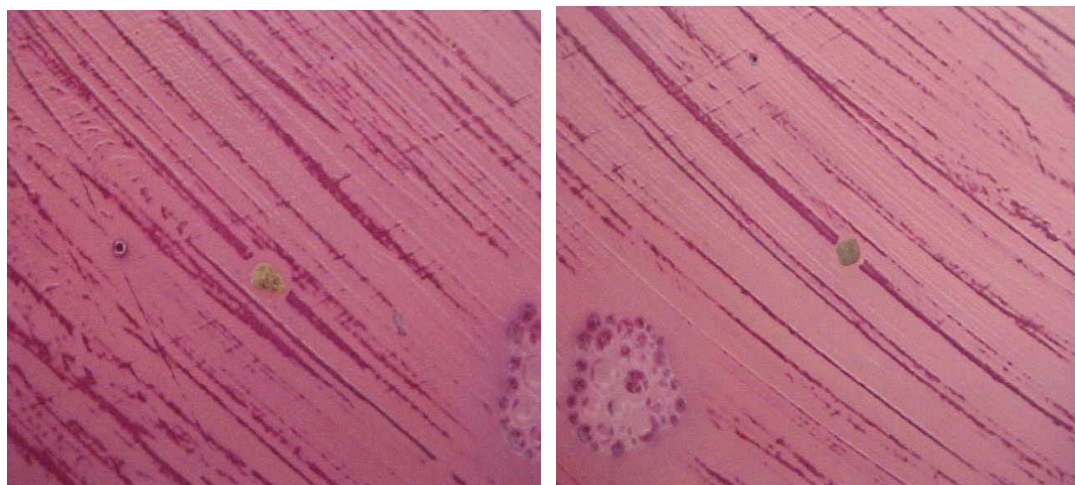


Figura 44- Testes de difusão em Ágar com pelotas submetidas à ataque aquoso estático por 1 semana. O meio de cultura utilizado foi o VRBD, no qual foi semeada a bactéria *Escherichia coli*.

Nos testes de corrosão aquosa dinâmica, passou-se pelo cartucho filtro 2 contendo as pelotas, uma quantidade de aproximadamente 250 l de água, com uma vazão de 0,5 ml/s. A temperatura da água era ambiente. Dois experimentos representativos destes testes são apresentados na figura 45, e comprovam a duração do efeito bactericida no caso de corrosão aquosa dinâmica.

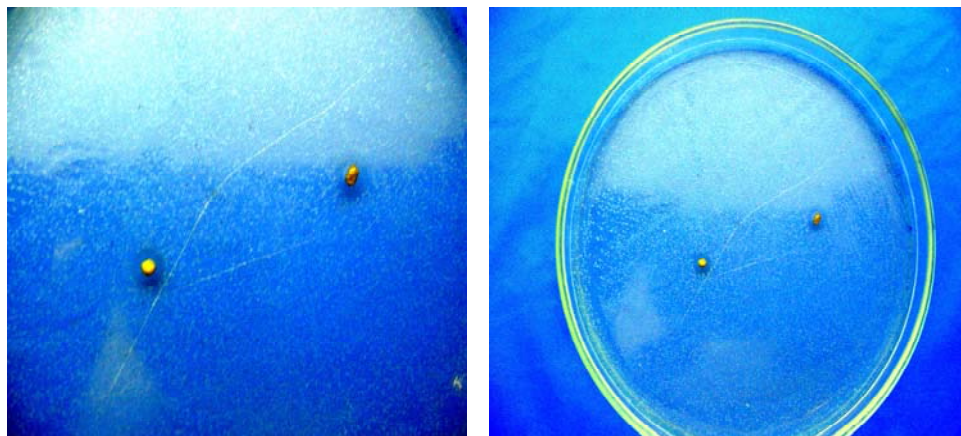


Figura 45- Testes de difusão em Ágar com pelotas submetidas à ataque aquoso dinâmico. O meio de cultura utilizado foi o “Ágar para Contagem Total de Bactérias”, no qual foi semeada a bactéria *Escherichia coli*.

O crescimento de bactérias nestes ensaios foi pequeno, seja pela pouca quantidade de cepa semeada no meio, seja por uma temperatura ou tempo de incubação muito pequenos (e por isto se torna difícil distinguir onde este ocorreu), mas é possível observar o halo de inibição produzido pelas PVTI atacadas pela água.

#### **5- Teste de Eficiência Bactericida das PVTI em Filtro da Água por Pressão.**

A eficiência bactericida das PVTI em água, pode ser observada (figura 46), comparando-se os resultados da redução no número de bactérias do tipo *Escherichia coli* ao passar por estas, e ao passar por pelotas que não foram submetidas à troca iônica (PSTI). Pode-se perceber que tal redução no número de bactérias (em log), cresce linearmente com o tempo de residência.

Os testes, como já citado no item 9.2 da parte “MATERIAIS E MÉTODOS”, foram realizados com dois filtros de volumes diferentes, sendo que os dados obtidos foram relacionados por meio do parâmetro “tempo de residência”, considerado como o quociente entre o volume do filtro, e a vazão no mesmo.

Devido às grandes flutuações dos dados experimentais nos primeiros testes realizados, Figura 46, foram realizados testes de eficiência microbiológica utilizando-se frascos de coleta sem e com EDTA. O EDTA, como exposto anteriormente (página 69), é uma substância quelante contra a ação bactericida de certos metais pesados na água, ou seja, ela impede que tais metais eliminem as bactérias contidas em certa amostra de água. A hipótese para a considerável flutuação verificada nos pontos experimentais obtidos, seria devido ao tempo entre a coleta das amostras e a análise das mesmas. Como este tempo não era controlado, devido à inviabilidades de ordem prática, a prata presente na água poderia ter ação diferente de acordo com o tempo em que permanecia em contato com as bactérias na água. A figura 47 apresenta a eficiência bactericida do filtro, em função do tempo de residência da água no mesmo, em ambos os casos (utilizando-se frascos de coleta com e sem EDTA).

Pelos dados obtidos, percebe-se que o EDTA atua eficazmente como quelante da prata. Isto pois a eficiência bactericida nos ensaios utilizando-se frascos de coleta com EDTA, é menor do que nos ensaios onde este foi usado.

Pela figura 47, também pode-se concluir que, são necessários tempos de residência no filtro maiores que, aproximadamente, 45 segundos para obter uma redução da [*E.coli*] na água como exigido pela norma NBR para filtros de água por pressão ( redução de 2 logs). O resultado do teste no filtro por gravidade demonstrou o esperado: a eficiência de tais filtros é bem menor que a dos filtros por pressão. Isto por que nos filtros por gravidade a água cria caminhos preferenciais pelo material filtrante, de forma que passe pelo caminho mais fácil, ou seja, o caminho no qual tenha o menor contato com o material. O teste feito com tal filtro apresentou uma redução na concentração de bactérias na água de 1 (um) log a menos que os equivalentes testes (mesma vazão e material filtrante) feitos no filtro por pressão.

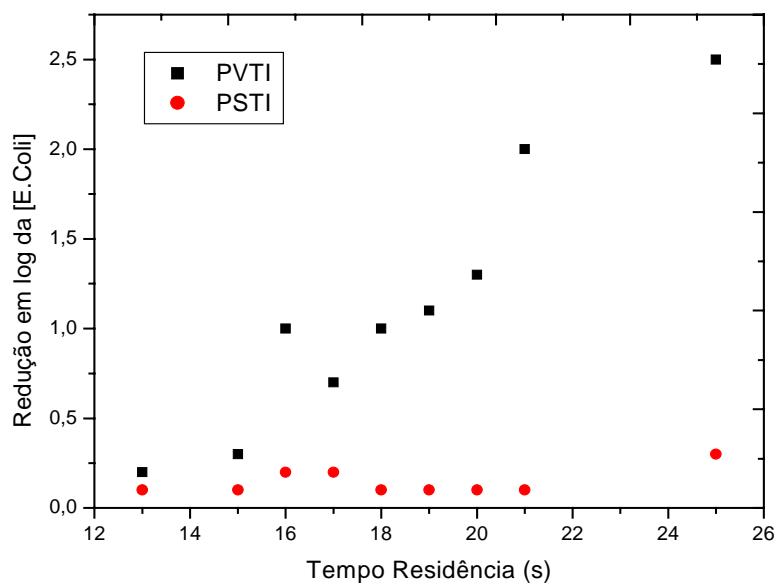


Figura 46- Eficiência bactericida das PVTI e das PSTI em função do tempo de residência

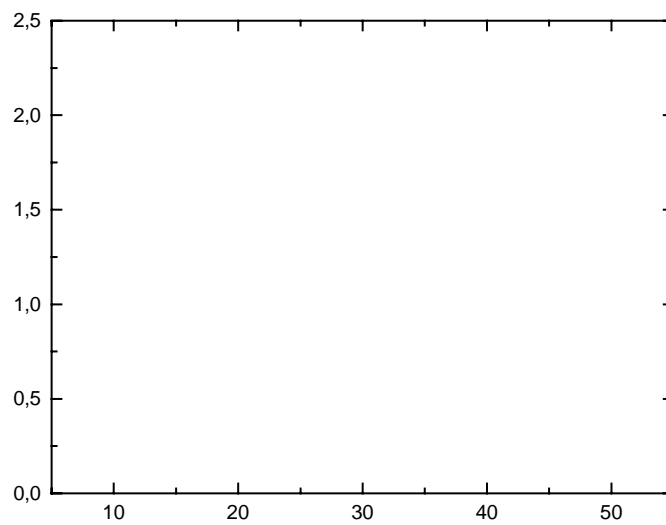


Figura 47- Eficiência bactericida das PVTI em função do tempo de residência para amostras coletadas em frascos com EDTA (curva vermelha) e sem EDTA (curva preta).

## 6 - Variação pH da Água em Contato com as PVTI.

A variação do pH da água em contato com as PVTI, em função do tempo de contato pode ser observada na Figura 48.

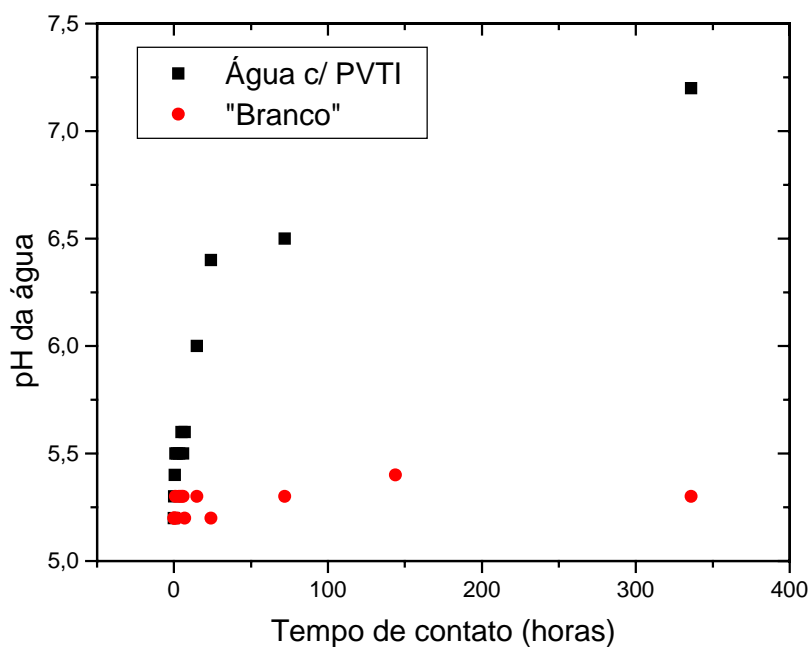


Figura 48- Variação do pH da água em contato com as PVTI, em função do tempo de contato.

Observando o gráfico acima pode-se concluir que o pH da água aumenta, no decorrer do tempo, devido ao ataque dos íons  $H^+$  da água, aos íons (não silicatos) da rede vítrea: os íons  $H^+$  da água trocam de lugar com certos íons da rede vítrea.

### **7- Liberação de Prata das PVTI para a Água e Retenção da mesma por Carvão usado em Filtros de Água.**

Nestes experimentos foram usados um volume de 125 ml de água deionizada e uma massa de PVTI de 0,14 g na composição dos dois sistemas estudados (um no qual a concentração de prata seria analisada após 12 horas, e outro após 24 horas). A distribuição granulométrica dos peletes utilizados está apresentada na página 77. A concentração de prata no sistema fechado por 12 horas foi igual a 0,04 mg/l, e no sistema de 24 horas foi de 0,09 mg/l.

Nos ensaios de retenção da prata pelo carvão (realizado segundo os procedimentos da norma NBR- NBR-14908), toda prata presente na água foi removida pelo carvão CARBOTRAT-AP. Nenhuma amostra de água que passava pelo filtro apresentava algum indício de prata.

## **CONCLUSÕES**

De um modo geral, por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O processo de pelletização de pó de vidro, mostrou-se adequado para a produção de um material aplicável, quanto às suas características físicas (resistência ao contato com água corrente e estática), como elemento filtrante em filtros de água residenciais por pressão.
- A área superficial das pelotas, pode ser aumentada utilizando-se, na pelletização, um percentual de pó de madeira na formulação do ligante.
- As PVTI têm eficiência bactericida, para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, no meio Ágar.
- As pelotas de vidro contendo íons de prata podem ser utilizadas como elementos filtrantes em filtros de água residenciais por pressão, para assegurar uma qualidade microbiológica satisfatória da água para consumo humano.
- Os filtros de água residenciais por pressão, têm uma eficiência filtrante maior, quando tal eficiência depende principalmente da área de contato da água com o elemento filtrante, do que os filtros por gravidade.
- A coleta de água nas experiências de eficiência bactericida em filtros de água por pressão, utilizando-se as PVTI como material filtrante, devem ser realizadas em frascos com EDTA.
- A utilização de PVTI como elemento filtrante em filtros de água, requer o uso, em conjunto, de outro elemento no filtro, que retenha a prata liberada na água pelas mesmas, como o carvão ativado por exemplo.



## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como prosseguimento do desenvolvimento do presente trabalho pode-se sugerir:

- 1- Estudar a possibilidade de utilização dos PVTI conjuntamente com outros materiais filtrantes, como carvão ativado por exemplo. O carvão utilizado nesta pesquisa comprovou ser eficiente na retenção da prata da água, e um filtro de água no qual a mesma passasse por um carvão ativado, após passar pelas PVTI, poderia aumentar sua eficiência bactericida, visto que a prata retida no carvão atuaria na destruição das bactérias.
- 2- Aumentar eficiência bactericida das PVTI, aumentando a área superficial das pelotas, pelo acréscimo de percentagem de pó de madeira ao ligante, no processo de pelotização.
- 3- Estudar a possibilidade de produção de um vidro com duas fases: uma matriz insolúvel em água; e uma outra fase dentro da matriz, que fosse solúvel em água e composta de prata iônica. Desta maneira, provavelmente, haveria possibilidade de obtenção de PVTI com uma durabilidade, com relação à eficiência bactericida, muito maior, pois o formato da pelota seria mantido sendo que a única fase corroída seria a da prata. Assim toda pelota poderia ser aproveitada e não somente a superfície.

## **APÊNDICE**

### 1- Procedimentos da Técnica Pour Plate para Contagem Padrão em Placas de Amostras de Água.(Norma-IPATI)

#### 1.1- Preparação da amostra.

Agitar por 25 vezes o recipiente contendo a amostra a ser examinada descrevendo um arco de 30 cm.

Dentro da câmara de fluxo laminar, efetuar a abertura asséptica da embalagem, deixando a tampa com a parte inferior para cima.

Aspirar e devolver 3 vezes a amostra.

Transferir 1 mL da amostra para um tubo de ensaio contendo 9 mL de solução tampão de fosfato.

Homogeneizar utilizando o agitador vórtex. Esta é a diluição  $10^{-2}$ .

Fazer quantas diluições forem necessárias seguindo estas orientações.

Quando a água a ser analisada for muito contaminada, como águas de esgoto e águas não tratadas, é necessário fazer um número de diluições grande, visto que a amostra não diluída apresentará uma concentração muito grande de colônias nas placas, tornando inviável sua contagem. Já quando se quer analisar uma água tratada, não é necessário fazer muitas diluições.

#### 1.2- Inoculação.

Selecionar 3 diluições adequadas da amostra.

Identificar 2 placas de petri com o número da amostra, o tipo de análise (CPP), e a diluição.

Na câmara de fluxo laminar, pipetar, assepticamente, em duas placas de petri separadas, vazias e estéreis, 1 ml de amostra, partindo da maior para a menor diluição.

Não há necessidade de trocar a ponteira nestes casos onde se pipeta no sentido mais diluído para o menos diluído.

Nota: Deve-se depositar o inóculo entre o centro e a borda, o que facilitará a posterior mistura da amostra com o meio de cultura.

Verter nas placas inoculadas de 15 a 20 ml de Plate Count Ágar (Ágar padrão para contagem), previamente fundido e resfriado a 45 C. Deve-se tomar cuidado de secar o frasco do meio de cultura para evitar respingos de água nas placas e evitar movimentos bruscos, o que pode causar a formação de bolhas no meio de cultura.

Misturar o inóculo com o meio de cultura, movimentando suavemente as placas, numa superfície plana, com movimentos na forma de 8 (oito) ou circulares, 8 a 10 vezes no sentido horário e 8 a 10 vezes no sentido anti-horário. A mistura do inóculo e o meio de cultura, deve ser feita imediatamente após a adição do meio, para não haver risco de solidificação deste antes da movimentação e com isto, problemas de homogeneização.

O tempo decorrido entre a preparação da primeira diluição da amostra e a preparação da última placa não deve ultrapassar 20 minutos, para evitar o ressecamento e aderência do inóculo no vidro das placas.

Deixar solidificar o meio em superfície plana.

### 1.3- Incubação.

Aguardar a completa solidificação do meio de cultura, distribuindo as placas numa superfície plana.

Após a solidificação, inverter as placas e colocar em suporte para placas de petri.

Incubar em estufa a 35/37 °C por 48 horas.

#### 1.4- Contagem de colônias e cálculos dos resultados.

Deve-se ler as placas, marcando cada colônia vermelha.

Selecionar as placas com 25 a 250 colônias, e contar as colônias com auxílio de uma lupa, com contador de colônias.

Calcular o número de unidades formadoras de colônias pela seguinte fórmula:

$$\text{UFC} = \text{Média do número de colônias contadas} / \text{Volume} \times \text{Diluição}$$

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ADAMS, P.B.; WALTERS, H. **Glass Technology**. Chapter 3: Chemical Durability.1985.
- AHMED, A.A., ABDALLAH, E.W., Effect of íon Exchange and Heat Treatment Conditions on the Diffusion of Silver Into a Soda-Lime-Silica Glass, **Phys. Chem. Glasses**, 38 (1), p. 42-50, 1997.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER.1960.
- ANGIOLLETO, E. **Desenvolvimento de Processo para a Fabricação de Cerâmicas com Propriedades Antimicrobianas**. Florianópolis, S.C., Nov 2003. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.104 p.
- Área Educativa. Disponível em <http://www.5elementos.org.Br/eduamb/guia.htm>. Acesso em: Novembro 2003.
- BABLITT, E.H.; DOLAND, J.J.; CLEASB, J.L. **Abastecimento de Água**. São Paulo: Edgar Blucher, 1973.
- BATALHA, B.L.; PARLATORE, A C. Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano. CETESB.
- BENNETT, C.O.; MYERS, J.E. **Fenômenos de Transporte**. McGraw-Hill, 1978.
- BELLANTONE, M.; WILLIAMS, H.D.; HENCH, L.L. Broad Spectrum Bactericidal Activity of Ag<sub>2</sub>O- Doped Bioactive.
- BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M.D. Ionic Glasses: History and Challenges. **Solid State Ionic**, v.105, pp. 1-13, 1998.
- CALLISTER, W. **Materials Science and Engineering- an Introduction**. Fourth Edition. New York: John Wiley & Sons, 1999. 869p.
- DOREMUZ, R.H. In: **Modern Aspects of the Vitreous State**. Edited by J.D. Mackenzie, Butterworths, London, V.2, P. 1-71, 1962.
- GUTZOW, I. & SCHMELZER, J. **The Vitreous State. Thermodynammics, Structure, Reology and Cristalization**. 1995.

- KNIESS, C.T. **Utilização de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral com Adição de Óxido de Lítio na Obtenção de Materiais Vitrocerâmicos**. Florianópolis, S.C., Fev 2001. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. 122 p.
- KREIDL, N.; UHLMANN, D.R. **Glass: Science and Technology**: v.1: Glass-forming system. New York: Academic Press, 1983. 465p.
- MCCAULEY, R. **Corrosion of Ceramics**. New York: MARCEL DEKKER, INC., 1995. 303p.
- MCGRAIL, B.P.; et al. The Structure of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses: Impact on Sodium Ion-Exchange in  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$ . **Journal of Non Crystalline Solids**, 296, p.10-26, 2001.
- MORGAN, J.J. AND STUMM, W. (1991) In: **Metals and their Compounds in the Environment** (Merian, E., Ed.), p.p. 67-103. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- NASCIMENTO, M.L.F. **Condutividade Elétrica de Vidros Boratos, Silicatos e Silico-Sulfatos de Íons Alcalinos**. São Paulo, S.P., Dez 2000. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade de São Paulo. 207 p.
- NAVARRO, J.M.F. **El vidrio**. 2 ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991. 667 p.
- OLIVEIRA, L.A. **Roteiro Didático de Microbiologia**. Disponível em <http://www.ctodonto.com.br>. Acesso em: agosto 2003.
- PARSONS, S.A. The effect of domestic ion-exchange water softeners on the microbiological quality of drinking water. **Journal of Water Research**, v. 34, No. 8, pp. 2369-2375, 2000.
- PELCZAR, M.J.; et al. **Microbiologia: Conceitos e Aplicações**. 2 ed. Vol.2. São Paulo: MAKRON Books do Brasil, 1996. 517p.
- PERRUSO, C.R.; et al. Powdered microporous glasses: changing porosity through aging. **Cerâmica**, v. 44, No 289, 1998.
- REUTER, J. **Vidro: Técnicas em Vidro**. Recife: SACTDS: DED: UFPB, 1994. 141p.
- SANZ, L. **Dicas Para Escolher um Filtro ou um Purificador de Água**. Disponível em <http://www.abrafipa.com.br>. Acesso em: outubro 2003.

- SEO, E.S.M.; et al. Estudo do Processo de Pelotização do Óxido de Zircônio e da Zirconita. **XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**. Salvador. 1990.
- SHACKELFORD, J. F. **Materials Science For Engineers**. New Jersey: Prentice Hall. 2000. 877p.
- SHIBATA, F.; BALLONI, F.; ALMEIDA, R.; LEITE, R.H.C. **Estação de Tratamento de Água de Vinhedo**. Disponível em <http://www.planeta.terra.com.br/educação/be310>. Acesso em: setembro 2003.
- TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C.L. **MICROBIOLOGIA**. 6ª Edição, Editora Artmed, Porto Alegre, 2000.
- VAN VLACK, L. Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Editora Edgar Blucher. 1984.
- VARSHENYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. Academic Press, Inc., New York, 1994.
- VOGEL, W. **Chemistry of Glass**. Ohio: The American Ceramic Society. 1985. 325p.
- ZANOTTO, E.D. **A Santa das Vidrarias- Mais um Mito dos Vidros**. Disponível em <http://www.revistapesquisa.fapesp.br>. Acesso em: Novembro 2003.
- WEST, A.R. **Solid State Chemistry and Its Application**. Chichester, England: John Wiley & Sons. 1998. 734p.